

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4705817号
(P4705817)

(45) 発行日 平成23年6月22日(2011.6.22)

(24) 登録日 平成23年3月18日(2011.3.18)

(51) Int.Cl.	F I
B 4 1 N 1/14 (2006.01)	B 4 1 N 1/14
G 0 3 F 7/00 (2006.01)	G 0 3 F 7/00 5 0 3
G 0 3 F 7/004 (2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 1
G 0 3 F 7/11 (2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 7
	G 0 3 F 7/004 5 1 4
請求項の数 13 (全 89 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2005-217745 (P2005-217745)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成17年7月27日(2005.7.27)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2006-96027 (P2006-96027A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成18年4月13日(2006.4.13)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成20年2月7日(2008.2.7)		弁理士 高松 猛
(31) 優先権主張番号	特願2004-218454 (P2004-218454)	(74) 代理人	100132986
(32) 優先日	平成16年7月27日(2004.7.27)		弁理士 矢澤 清純
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	大島 康仁
(31) 優先権主張番号	特願2004-249823 (P2004-249823)		静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
(32) 優先日	平成16年8月30日(2004.8.30)		士写真フイルム株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	大橋 秀和
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
			士写真フイルム株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版および平版印刷方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に、赤外線吸収剤、重合性化合物、重合開始剤、スピロオキサジン化合物及び酸発生剤を含有する画像記録層を有することを特徴とする平版印刷版原版。

【請求項2】

前記スピロオキサジン化合物及び酸発生剤の少なくとも一方がマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版原版。

【請求項3】

支持体上に、画像記録層及びオーバーコート層を有し、赤外線吸収剤、重合性化合物、重合開始剤、スピロオキサジン化合物及び酸発生剤を含有する平版印刷版原版であって、前記画像記録層が、前記赤外線吸収剤、重合性化合物及び重合開始剤を含有し、前記オーバーコート層が、前記スピロオキサジン化合物及び酸発生剤の少なくとも一方を含有することを特徴とする平版印刷版原版。

【請求項4】

前記オーバーコート層が、前記スピロオキサジン化合物及び酸発生剤を含有することを特徴とする請求項3に記載の平版印刷版原版。

【請求項5】

前記スピロオキサジン化合物及び酸発生剤の少なくとも一方がマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする請求項3に記載の平版印刷版原版。

【請求項6】

前記スピロオキサジン化合物及び酸発生剤の両方がマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする請求項 2 または 5 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 7】

前記マイクロカプセルが、更に赤外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項 6 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 8】

前記画像記録層が、更に親水性微粒子を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 9】

前記オーバーコート層が、更に親水性微粒子を含有することを特徴とする請求項 4 に記載の平版印刷版原版。

10

【請求項 10】

前記親水性微粒子が、コロイダルシリカ、アルミナゾル、酸化マグネシウム、酸化ジルコニア、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムおよび雲母の中から選ばれる少なくともひとつであることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 11】

赤外線レーザー露光による画像記録後に、現像処理工程を経ることなく印刷することが可能な請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 12】

前記画像記録層が、印刷インキおよび/または湿し水により除去可能な画像記録層であることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

20

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版を、赤外線レーザーを用いて画像露光する工程、平版印刷原版を印刷機のシリンダーに取り付けた状態で、画像記録層の未露光部を除去して平版印刷版を製版する工程、および、製版された平版印刷版を用いて印刷する工程を含む平版印刷方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、露光後の版の視認性が良好な平版印刷版原版および機上現像を含む平版印刷方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

一般に、平版印刷版は、印刷過程でインキを受容する親油性の画像部と、湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。平版印刷は、水と油性インキが互いに反発する性質を利用して、平版印刷版の親油性の画像部をインキ受容部、親水性の非画像部を湿し水受容部（インキ非受容部）として、平版印刷版の表面にインキの付着性の差異を生じさせ、画像部のみにインキを着肉させた後、紙等の被印刷体にインキを転写して印刷する方法である。

40

この平版印刷版を作製するため、従来、親水性の支持体上に親油性の感光性樹脂層（画像記録層）を設けてなる平版印刷版原版（PS版）が広く用いられている。通常は、平版印刷版原版を、リスフィルムなどの原画を通した露光を行った後、画像記録層の画像部となる部分を残存させ、それ以外の不要な画像記録層をアルカリ性現像液または有機溶剤によって溶解除去し、親水性の支持体表面を露出させて非画像部を形成する方法により製版を行って、平版印刷版を得ている。

【0003】

従来の平版印刷版原版の製版工程においては、露光の後、不要な画像記録層を現像液などによって溶解除去する工程が必要であるが、このような付加的に行われる湿式処理を不要化または簡易化することが課題の一つとして挙げられている。特に、近年、地球環境へ

50

の配慮から湿式処理に伴って排出される廃液の処分が産業界全体の大きな関心事となっているので、上記課題の解決の要請は一層強くなってきている。

【 0 0 0 4 】

これに対して、簡易な製版方法の一つとして、画像記録層の不要部分の除去を通常の印刷工程の中で行えるような画像記録層を用い、露光後、印刷機上で画像記録層の不要部分を除去し、平版印刷版を得る、機上現像と呼ばれる方法が提案されている。

機上現像の具体的方法としては、例えば、湿し水、インキ溶剤または湿し水とインキとの乳化物に溶解しまたは分散することが可能な画像記録層を有する平版印刷版原版を用いる方法、印刷機のローラ類やブランケットとの接触により、画像記録層の力学的除去を行う方法、湿し水、インキ溶剤などの浸透によって画像記録層の凝集力または画像記録層と支持体との接着力を弱めた後、ローラ類やブランケットとの接触により、画像記録層の力学的除去を行う方法が挙げられる。

なお、本発明においては、特別な説明がない限り、「現像処理工程」とは、印刷機以外の装置（通常は自動現像機）を使用し、液体（通常はアルカリ性現像液）を接触させることにより、平版印刷版原版の未露光部分の画像記録層を除去し、親水性支持体表面を露出させる工程を指し、「機上現像」とは、印刷機を用いて、液体（通常は印刷インキおよび/または湿し水）を接触させることにより、平版印刷版原版の未露光部分の画像記録層を除去し、親水性支持体表面を露出させる方法および工程を指す。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、従来の紫外線や可視光を利用する画像記録方式の画像記録層を用いた場合、露光後も画像記録層が定着しないため、例えば、印刷機に装着するまでの間に、露光後の平版印刷版原版を完全に遮光状態又は恒温条件で保存するといった、手間のかかる方法を採用する必要があった。

【 0 0 0 6 】

一方、近年、画像情報をコンピュータで電子的に処理し、蓄積し、出力する、デジタル化技術が広く普及してきており、このようなデジタル化技術に対応した新しい画像出力方式が種々実用されるようになってきている。これに伴い、レーザー光のような高収斂性の放射線にデジタル化された画像情報を担持させて、その光で平版印刷版原版を走査露光し、リスフィルムを介することなく、直接平版印刷版を製造するコンピュータ・トゥ・プレート技術が注目されてきている。したがって、このような技術に適応した平版印刷版原版を得ることが重要な技術課題の一つとなっている。

【 0 0 0 7 】

上述したように、近年、製版作業の簡素化、乾式化及び無処理化は、地球環境への配慮とデジタル化への適合化との両面から、従来にも増して強く望まれるようになってきている。

【 0 0 0 8 】

最近、波長760～1200nmの赤外線を放射する半導体レーザー、YAGレーザーなどの高出力レーザーが安価に入手できるようになってきたことから、デジタル化技術に組み込みやすい走査露光による平版印刷版の製造方法として、これらの高出力レーザーを画像記録手段として用いる方法が有望視されるようになってきている。

従来の製版方法では、感光性の平版印刷版原版に対して、低照度から中照度で像様露光を行い、画像記録層における光化学反応による像様の物性変化によって画像記録を行う。これに対して、上述した高出力レーザーを用いる方法では、露光領域に極短時間に大量の光エネルギーを照射して、光エネルギーを効率的に熱エネルギーに変換させ、その熱により、画像記録層において化学変化、相変化、形態または構造の変化などの熱変化を起こさせ、その変化を画像記録に利用する。従って、画像情報はレーザー光などの光エネルギーによって入力されるが、画像記録は光エネルギーに加えて熱エネルギーによる反応も加味された状態で行われる。通常、このような高パワー密度露光による発熱を利用した記録方式はヒートモード記録と呼ばれ、光エネルギーを熱エネルギーに変えることは光熱変換と呼ばれる。

【 0 0 0 9 】

ヒートモード記録を用いる製版方法の大きな長所は、室内照明のような通常の照度レベルの光では画像記録層が感光しないこと、および、高照度露光によって記録された画像の定着が必須ではないことにある。つまり、ヒートモード記録に用いられる平版印刷版原版は、露光前には室内光により感光してしまうおそれがなく、露光後には画像の定着が必須ではない。従って、例えば、高出力レーザーを用いた露光により不溶化または可溶化する画像記録層を用いた機上現像可能な平版印刷版原版があれば、露光後、たとえ室内の環境光に暴露されても、画像が影響を受けないような印刷システムが可能となる。すなわち、ヒートモード記録を利用すれば、機上現像に好適に用いられる平版印刷版原版を得ることも可能になると期待される。

【0010】

しかしながら、画像記録層として実用上有用な従来の感光性記録材料の多くは、感光波長が760nm以下の可視光域にあるため、赤外線レーザーでは画像記録をすることができない。このため、赤外線レーザーで画像記録をすることができる材料が望まれている。

【0011】

これに対して、例えば、特許文献1（特許第2938397号明細書）には、親水性結合剤中に疎水性熱可塑性重合体粒子を分散させた像形成層を親水性支持体上に設けた平版印刷版原版が記載されている。この特許文献1には、上記平版印刷版原版を赤外線レーザーにより露光して、疎水性熱可塑性重合体粒子を熱により合体させて画像を形成させた後、印刷機のシリンダー上に取り付け、湿し水および/またはインキにより機上現像することが可能である旨が記載されている。

このように微粒子の単なる熱融着による合体で画像を形成させる方法は、良好な機上現像性を示すものの、画像強度（支持体との密着性）が極めて弱く、耐刷性が不十分であるという問題を有していた。

【0012】

一方、特許文献2（特開2001-277740号公報）および特許文献3（特開2001-277742号公報）には、親水性支持体上に、重合性化合物を内包するマイクロカプセルを含む平版印刷版原版が記載されている。さらに、特許文献4（特開2002-287334号公報）には、支持体上に、赤外線吸収剤とラジカル重合開始剤と重合性化合物とを含有する感光層を設けた平版印刷版原版が記載されている。重合反応を用いる方法は、重合体微粒子の熱融着により形成される画像部に比べ、画像部の化学結合密度が高いため画像強度が比較的良好であるという特徴を有する。

【0013】

一般に、印刷版を印刷機に取り付ける前工程として、印刷版が目的どおりの画像記録をされているか、何色のインキ用の版であるかなど、印刷版上の画像を検査、識別する作業が行われる。現像処理工程を伴う、通常の平版印刷版原版は、一般に、画像記録層を着色しておくことで、製版後（現像処理後）、印刷前（印刷機に印刷版を取り付ける前）に、画像を確認することは容易である。

しかし、印刷前に、現像処理工程を伴わない、機上現像型又は無処理（無現像）型の平版印刷版原版では、印刷版を印刷機に取り付ける段階では、印刷版上に画像がなく、版の識別ができない。そのため、作業ミスを起こす場合もあった。特に、多色印刷において見当合わせの目印となるトンボ（レジスターマーク）が鮮明に描き込まれているかどうか判別できるか否かは印刷作業にとって重要である。

【0014】

しかし、これら印刷機上で現像する刷版は、露光後、印刷機上で現像されるまで特別な処理が存在しないため、検版は、露光操作のみで発色もしくは消色した画像によって行う必要がある。また、機上現像で除去された物質による印刷機および印刷物への着色物の転写を防止するには、光重合ネガ刷版においては、着色層が露光により消色する系より、無色の層が露光により着色する発色系が望ましく、除去物がインキや湿し水中で発色しない技術が望まれていた。さらに、発色画像が経時しても消えないで安定であることが望まれた。

10

20

30

40

50

【0015】

露光により色の变化が生じる変色剤または変色系としては、(a)それ自身が加熱や加圧、光照射等、何らかのエネルギーにより変色するものと、(b)それ自身はエネルギーを加えても変色しないが、別の成分(変色剤を変色させる成分)と接触することにより変色するものが挙げられる。

【0016】

上記(a)の公知の例としては、サーモクロミック化合物、ピエゾクロミック化合物、フォトクロミック化合物および、トリアリールメタン染料、キノリン染料、インジゴイド染料、アジン染料等のロイコ体等が挙げられる。これらはいずれも加熱、加圧、光照射あるいは空気酸化により変色するものである。

10

【0017】

上記(b)の公知の例としては、2種以上の成分間で、酸塩基反応、酸化還元反応、カップリング反応、キレート形成反応等により変色する種々のシステム(変色系)が挙げられる。例えば、感圧紙などに利用されているラクトン、ラクタム、スピロピラン、スピロオキサジンなどの部分構造を有する発色剤を変色成分とし、酸性白土やフェノール類等の酸性物質(顕色剤)からなる発色システム、芳香族ジアゾニウム塩やジアゾタート、ジアゾスルホナート類とナフトール類、アニリン類、活性メチレン類などのアゾカップリング反応を利用したシステム、ヘキサメチレンテトラミンと第2鉄イオンおよび没食子酸との反応やフェノールフタレイン-コンプレクソン酸とアルカリ土類金属イオンとの反応等のキレート形成反応、ステアリン酸第2鉄とピロガロールとの反応やベヘン酸銀と4-メトキシ-1-ナフトールの反応等の酸化還元反応等が挙げられる。

20

【0018】

また、特許文献5(特開平7-333835号公報)には、スピロピランと金属塩からなるホト漂白性着色錯体を含有する感光性平版印刷版が記載されている。また、特許文献6(特公平5-34392号公報)には、シラノール基を有するスピロピランをシリカゲルに結合させる技術が記載されている。しかし、これらの技術は露光によって消色する系であり、露光によって発色画像を得るものではない。

さらに、特許文献7(特公昭55-44935号公報)には、スピロピラン発色画像の活性化金属酸化物による安定化が提案されている。しかしながら、この公報はホトクロミック化合物を用いる写真および複写材料に関するものであって、赤外線レーザーを用いる機上現像型平版印刷版原版について何の開示も示唆もしていない。

30

【0019】

このように、露光により色の变化が生じる変色系は知られているが、機上現像可能な平版印刷版原版に用いることができ、良好な発色性と発色画像の経時安定性の良好な系は、まだ知られていなかった。

【特許文献1】特許第2938397号明細書

【特許文献2】特開2001-277740号公報

【特許文献3】特開2001-277742号公報

【特許文献4】特開2002-287334号公報

【特許文献5】特開平7-333835号公報

40

【特許文献6】特公平5-34392号公報

【特許文献7】特公昭55-44935号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

すなわち、本発明の目的は、露光後の版の視認性が良好な平版印刷版原版を提供することである。また、本発明のもう一つの目的は、露光後の版の視認性が良好な機上現像型又は無処理(無現像)型の平版印刷版原版を提供することである。本発明の他の目的は、露光により形成された発色画像の経時安定性が良好であり、現像前の検版が可能な機上現像型の平版印刷版原版を提供することである。本発明のさらに他の目的は、かかる平版印刷

50

版原版の機上現像を含む平版印刷方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明は以下のとおりである。

(1) 支持体上に、赤外線吸収剤、重合性化合物、重合開始剤、スピロオキサジン化合物及び酸発生剤を含有する画像記録層を有することを特徴とする平版印刷版原版。

(2) 前記スピロオキサジン化合物及び酸発生剤の少なくとも一方がマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする上記(1)に記載の平版印刷版原版。

(3) 支持体上に、画像記録層及びオーバーコート層を有し、赤外線吸収剤、重合性化合物、重合開始剤、スピロオキサジン化合物及び酸発生剤を含有する平版印刷版原版であって、前記画像記録層が、前記赤外線吸収剤、重合性化合物及び重合開始剤を含有し、前記オーバーコート層が、前記スピロオキサジン化合物及び酸発生剤の少なくとも一方を含有することを特徴とする平版印刷版原版。

10

(4) 前記オーバーコート層が、前記スピロオキサジン化合物及び酸発生剤を含有することを特徴とする上記(3)に記載の平版印刷版原版。

(5) 前記スピロオキサジン化合物及び酸発生剤の少なくとも一方がマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする上記(3)に記載の平版印刷版原版。

(6) 前記スピロオキサジン化合物及び酸発生剤の両方がマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする上記(2)または(5)に記載の平版印刷版原版。

(7) 前記マイクロカプセルが、更に赤外線吸収剤を含有することを特徴とする上記(6)に記載の平版印刷版原版。

20

(8) 前記画像記録層が、更に親水性微粒子を含有することを特徴とする上記(1)に記載の平版印刷版原版。

(9) 前記オーバーコート層が、更に親水性微粒子を含有することを特徴とする上記(4)に記載の平版印刷版原版。

(10) 前記親水性微粒子が、コロイダルシリカ、アルミナゾル、酸化マグネシウム、酸化ジルコニア、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムおよび雲母の中から選ばれる少なくともひとつであることを特徴とする上記(3)または(9)に記載の平版印刷版原版。

(11) 赤外線レーザー露光による画像記録後に、現像処理工程を経ることなく印刷することが可能な上記(1)～(10)のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

30

(12) 前記画像記録層が、印刷インキおよび/または湿し水により除去可能な画像記録層であることを特徴とする上記(1)～(11)のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

(13) 上記(1)～(12)のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を、赤外線レーザーを用いて画像露光する工程、平版印刷版を印刷機のシリンダーに取り付けた状態で、画像記録層の未露光部を除去して平版印刷版を製版する工程、および、製版された平版印刷版を用いて印刷する工程を含む平版印刷方法。

本発明は、上記(1)～(12)に記載の平版印刷版原版及び上記(13)に記載の平版印刷方法に関するものであるが、その他の事項についても参考のために記載する。

40

1. 支持体上に、スピロピラン化合物およびスピロオキサジン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物および酸発生剤を含有する画像記録層を有することを特徴とする平版印刷版原版。

【0022】

2. 支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版であって、画像記録層とは別の層にスピロピラン化合物およびスピロオキサジン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物および酸発生剤を含有することを特徴とする平版印刷版原版。

【0023】

3. 画像記録層が重合性化合物および重合開始剤を含有することを特徴とする前記1または2記載の平版印刷版原版。

50

【0024】

4.スピロピラン化合物およびスピロオキサジン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物および酸発生剤の少なくとも一方がマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする前記1～3のいずれかに記載の平版印刷版原版。

【0025】

5.赤外線レーザー露光による画像記録後に、現像処理工程を経ることなく印刷することが可能な前記1～4のいずれかに記載の平版印刷版原版。

【0026】

6.該画像記録層が、印刷インキおよび/または湿し水により除去可能な画像記録層であることを特徴とする前記1～5のいずれかに記載の平版印刷版原版。

10

【0027】

7.該画像記録層が、更に親水性微粒子を含有する前記6記載の平版印刷版原版。

【0028】

8.支持体上に、印刷インキおよび/または湿し水により除去可能な画像記録層および親水性のオーバーコート層をこの順に有する平版印刷版原版であって、該オーバーコート層にスピロピランおよびスピロオキサジンの少なくともいずれかと親水性微粒子とを含有することを特徴とする平版印刷版原版。

【0029】

9.親水性微粒子が、コロイダルシリカ、アルミナゾル、酸化マグネシウム、酸化ジルコニア、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムおよび雲母の中から選ばれる少なくともひとつであることを特徴とする前記7または8記載の平版印刷版原版。

20

【0030】

10.前記1～9のいずれかに記載の平版印刷版原版を、赤外線レーザーを用いて画像露光する工程、平版印刷版を印刷機のシリンダーに取り付けた状態で、画像記録層の未露光部を除去して平版印刷版を製版する工程、および、製版された平版印刷版を用いて印刷する工程を含む平版印刷方法。

【発明の効果】

【0031】

本発明によれば、露光後の版の視認性が良好な平版印刷版原版を提供できる。また、露光後の版の視認性が良好な機上現像型又は無処理(無現像)型の平版印刷版原版を提供できる。さらに、露光により形成された発色画像の経時安定性が良好であり、現像前の検版が可能な機上現像型の平版印刷版原版を提供できる。さらに、本発明によれば、かかる平版印刷版原版を用いた機上現像を含む平版印刷方法を提供できる。

30

【0032】

本発明では、スピロピラン化合物またはスピロオキサジン化合物と光または熱により酸を発生する酸発生剤とを用いることによって、露光後の版の良好な視認性が得られた。これは、露光によって酸発生剤から生じた酸が、スピロピラン環またはスピロオキサジン環を開環させ、無色のこれら化合物を有色色素に変換する機構に基づいている。

【0033】

また、スピロピラン化合物およびスピロオキサジン化合物は、露光時、優れた発色特性を満たしつつ、機上現像時に発生する未露光部の現像カスが、インキ中に混合しても発色せず、印刷物に色にごり、汚れ等の悪影響を及ぼさない素材である。しかし、これらの化合物は開環構造(発色体)より閉環構造(消色体)の方が安定な為、機上現像可能な凝集力の弱い皮膜中では露光後経時と共に画像が消色してしまう場合があるが、これらの化合物と親水性微粒子とを同一層に添加することにより、優れた発色性を維持し、発色画像の経時安定性が改良でき、しかも、機上現像性を良好なレベルに保持することができる。このような発色画像の安定性改良のメカニズムは、親水性微粒子表面で発色体が安定化することにより、閉環消色反応が抑制されるためと推定される。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

50

〔スピロピラン化合物およびスピロオキサジン化合物〕

本発明に用いられるスピロピラン化合物およびスピロオキサジン化合物（以下、これらを発色剤と呼ぶこともある）について説明する。

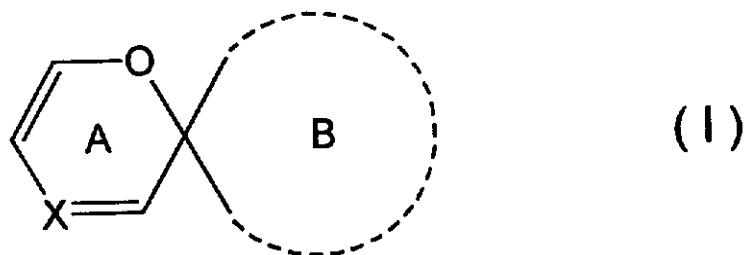
スピロピラン化合物は、ピラン環と他の環（脂肪族環または複素環）とがスピロ結合している基本構造を有する化合物である。スピロオキサジン化合物は、オキサジン環と他の環（脂肪族環または複素環）とがスピロ結合している基本構造を有する化合物である。ピラン環またはオキサジン環およびそれらとスピロ結合している環には、さらに別の環（芳香族環、脂肪族環または複素環）が縮合していてもよい。ピラン環またはオキサジン環、それらとスピロ結合している環およびそれらの縮合環は、置換基を有していてもよい。

ピラン環におけるスピロ結合の位置は、2位（2H-ピラン環）または4位（4H-ピラン環）である。2位の方が4位よりも好ましい。オキサジン環におけるスピロ結合の位置は、2位（2H-オキサジン環）である。ピラン環またはオキサジン環とスピロ結合する環は、複素環の方が脂肪族環よりも好ましい。

スピロピラン化合物またはスピロオキサジン化合物は、下記式（I）で示す構造を有することが好ましい。

【0035】

【化1】



【0036】

式（I）において、Xが炭素原子（該炭素原子上には、水素原子または任意の置換基が結合している）の場合、スピロピラン化合物を表し、Xが窒素原子の場合、スピロオキサジン化合物を表す。環Aに他の環（芳香族環、脂肪族環または複素環）が縮合してもよい。環Bは、少なくとも一つのヘテロ原子を含む複素環である。複素環Bに他の環（芳香族環、脂肪族環または複素環）が縮合してもよい。環A、複素環Bおよびそれらの縮合環は、任意の置換基を有していてもよい。

【0037】

環Aおよび複素環Bに縮合する環は、芳香族環であることが好ましい。芳香族環の例には、ベンゼン環、ペンタレン環、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、ヘプタレン環、ピフェニレン環、インダセン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナレン環、フェナントレン環、アントラセン環、フルオランテン環、アセフェナントリレン環、アセアントリレン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、プレイアデン環、ピセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ペンタセン環、テトラフェニレン環、ヘキサフェン環、ヘキサセン環、ルピセン環、コロネン環、トリナフチレン環、ヘプタフェン環、ヘプタセン環、ピラントレン環およびオバレン環が含まれる。

【0038】

複素環Bのヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子であることが好ましい。環A、複素環Bおよびそれらの縮合環の置換基の例には、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I）、ニトロ、ヒドロキシル、 $-COOX$ 、 $-SO_3X$ （Xは水素原子、アルカリ金属またはアンモニウムを表す。）、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-O-R$ 、 $-CO-R$ 、 $-NH-R$ 、 $-O-CO-R$ 、 $-CO-O-R$ 、 $-SO_2-R$ 、 $-O-SO_2-R$ 、 $-S$

$O_2 - O - R$ 、 $-NH - CO - R$ 、 $-CO - NH - R$ 、 $-NH - CO - O - R$ および $-O - CO - NH - R$ 等が含まれる。Rは、脂肪族基、芳香族基または複素環基である。

【0039】

本明細書において、脂肪族基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1乃至30であることが好ましく、1乃至20であることがより好ましく、1乃至15であることがさらに好ましく、1乃至10であることがさらにまた好ましく、1乃至6であることが最も好ましい。

脂肪族基は任意の置換基を有していてもよい。置換基の例は、環A、複素環Bおよびそれらの縮合環の置換基の例と同様である。

【0040】

本明細書において、芳香族基の炭素原子数は、6乃至30であることが好ましく、6乃至20であることがさらに好ましく、6乃至15であることが最も好ましい。芳香族基は任意の置換基を有していてもよい。置換基の例は、環A、複素環Bおよびそれらの縮合環の置換基の例と同様である。

【0041】

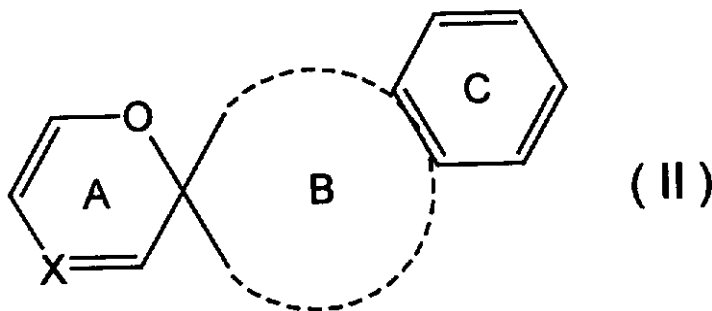
本明細書において、複素環基の炭素原子数は、1乃至30であることが好ましく、1乃至20であることがより好ましく、1乃至15であることがさらに好ましく、1乃至10であることがさらにまた好ましく、1乃至6であることが最も好ましい。複素環基は任意の置換基を有していてもよい。置換基の例は、環A、複素環Bおよびそれらの縮合環の置換基の例と同様である。

【0042】

スピロピラン化合物またはスピロオキサジン化合物は、下記式(II)で示す構造を有することがより好ましい。

【0043】

【化2】



【0044】

式(II)において、Xは、炭素原子または窒素原子を表す。環Aに他の環(芳香族環、脂肪族環または複素環)が縮合してもよい。環Bは、少なくとも一つのヘテロ原子を含む複素環である。複素環Bに他の環(芳香族環、脂肪族環または複素環)が縮合してもよい。環Cに他の環(芳香族環、脂肪族環または複素環)が縮合してもよい。環Cは、環Cを構成する任意の炭素原子が、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれるヘテロ原子で1個以上置換された複素芳香族環であってもよい。環A、複素環B、ベンゼン環Cおよびそれらの縮合環は、任意の置換基を有していてもよい。環Cに縮合する環は、芳香族環であることが好ましい。

複素環Bのヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子であることが好ましい。

【0045】

スピロピラン化合物またはスピロオキサジン化合物は、下記式(IIIa)で示す構造、下記式(IIIb)で示す構造または下記式(IIIc)で示す構造を有することがさらに好ましく、(IIIa)で示す構造が特に好ましい。

10

20

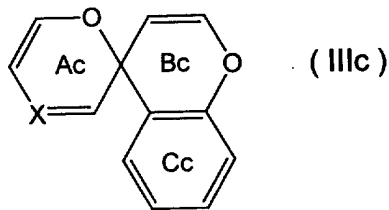
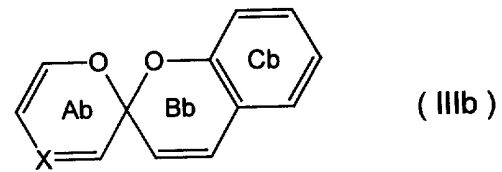
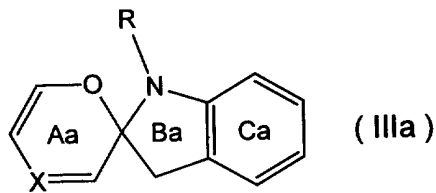
30

40

50

【 0 0 4 6 】

【 化 3 】



10

【 0 0 4 7 】

式 (I I I a)、(I I I b) および (I I I c) において、環 Aa、Ab、Ac、Ba、Bb、Bc、Ca、Cb および Cc に他の環 (芳香族環、脂肪族環または複素環) が縮合してもよい。環 Aa、Ab、Ac、Ba、Bb、Bc、Ca、Cb、Cc およびそれらの縮合環は、置換基を有していてもよい。環 Ca、Cb および Cc は、環 Ca、Cb および Cc を構成する任意の炭素原子が、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれるヘテロ原子で 1 個以上置換された複素芳香族環であってもよい。環 Ca、Cb および Cc に縮合する環は、芳香族環であることが好ましい。

20

式 (I I I a) において、R は、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基である。R は、脂肪族基であることがさらに好ましい。

【 0 0 4 8 】

本発明における平版印刷版原版を機上現像型平版印刷版として用いる場合、すなわち、画像記録後に現像処理工程を経ることなく印刷機に装着して印刷するか、または印刷機装着後に画像記録してそのまま印刷を行う場合、スピロピラン化合物およびスピロオキサジン化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物が、インキおよび/または湿し水に混入し、印刷物の色味を変化させ、品質低下を引き起こす場合がある。このような問題を回避するためには、スピロピラン化合物およびスピロオキサジン化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物は、画像形成前には無色または淡色 (好ましくは無色) であるか、または画像形成前に有色であっても機上現像後には無色または淡色 (好ましくは無色) に変化するものが好ましい。このような点で、スピロオキサジン化合物が好ましく、式 (I I I a) で表され、かつ X が窒素原子である構造が特に好ましい。

30

【 0 0 4 9 】

スピロピラン/スピロオキサジン系化合物の具体例としては、特開平 5 - 2 0 6 4 8 9 号、特開平 6 - 1 9 9 8 2 7 号、特開平 5 - 7 2 6 6 8 号、特開平 6 - 9 5 2 9 1 号、特開平 6 - 1 9 9 8 2 7 号、特開平 7 - 1 7 9 7 8 号、特開平 8 - 2 9 0 6 6 7 号、特開平 7 - 1 3 8 2 5 1 号、特開平 7 - 2 5 8 2 4 5 号、特開平 7 - 3 0 0 4 8 4 号、特開平 8 - 2 4 5 6 2 7 号、特開平 8 - 2 9 1 1 7 6 号、特開平 9 - 2 4 1 6 2 6 号、特開平 9 - 3 2 3 9 9 0 号、特表平 1 1 - 5 0 3 1 1 7 号、特開 2 0 0 0 - 2 8 1 9 2 0 号、特開 2 0 0 2 - 3 3 2 4 8 0 号、特表 2 0 0 3 - 5 3 5 0 9 5 号の各公報に記載の化合物を用いることができる。また、「Chemistry and Applications of Leuco Dyes」(Ramaiah Muthyala 編、Plenum Press 発行、1997 年) の Chapter 1 : Spiropyran Leuco Dyes に記載の化合物や、「Organic Photochromic a

40

50

nd ThermoChromic Compounds Volume 2 : Physicochemical Studies, Biological Applications, and ThermoChromism」(John C. Crano and Robert J. Guglielmetti 編、Kluwer Academic/Plenum Publishers 発行、1999年)のChapter 10 : ThermoChromism of Organic Compoundsに記載の化合物や、「Chemistry and Applications of Leuco Dyes」(Ramaiah Muthyala 編、Plenum Press 発行、1997年)のChapter 10 : ThermoChromism of Organic Compoundsに記載の化合物も使用できる。

10

【0050】

スピロピラン/スピロオキサジン系化合物の具体例としては、下記のものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0051】

1', 3'-ジヒドロ-1', 3', 3'-トリメチルスピロ[2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-(2H)インドール]、1', 3'-ジヒドロ-8-メトキシ-1', 3', 3'-トリメチルスピロ[2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-(2H)インドール]、6-プロモ-1', 3'-ジヒドロ-1', 3', 3'-トリメチルスピロ[2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-(2H)インドール]、1', 3'-ジヒドロ-1', 3', 3'-トリメチル-6-ニトロスピロ[2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-(2H)インドール]、1', 3'-ジヒドロ-8-メトキシ-1', 3', 3'-トリメチル-6-ニトロスピロ[2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-(2H)インドール]、1', 3'-ジヒドロ-5'-メトキシ-1', 3', 3'-トリメチル-6-ニトロスピロ[2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-(2H)インドール]、1', 3'-ジヒドロ-8-メトキシ-5'-メチルスルホニル-1', 3', 3'-トリメチル-6-ニトロスピロ[2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-(2H)インドール]トリエチルアミン塩、1', 3'-ジヒドロ-3', 3'-ジメチル-6-ニトロ-1'-オクタデシルスピロ[2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-(2H)インドール]、1', 3'-ジヒドロ-3', 3'-ジメチル-6-ニトロ-8-ドデサノイルオキシメチルスピロ[2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-(2H)インドール]、1, 3-ジヒドロ-1, 3, 3-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ナフト[2, 1-b]-[1, 4]オキサジン]、1', 3'-ジヒドロ-1', 3', 3'-トリメチル-6-ニトロスピロ[2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-[2H]インドール]、1, 3-ジヒドロ-3, 3-ジメチル-1-オクタデシルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ナフト[2, 1-b]-[1, 4]オキサジン]、1, 3-ジヒドロ-1, 3, 3-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]フェナンスロ[9, 10-b][1, 4]オキサジン]、5-クロロ-1, 3-ジヒドロ-1, 3, 3-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ナフト[2, 1-b]-[1, 4]オキサジン]、5-クロロ-1, 3-ジヒドロ-1, 3, 3-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]フェナンスロ[9, 10-b][1, 4]オキサジン]、1, 3-ジヒドロ-1, 3, 3-トリメチル-6-ペリジノスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ナフト[2, 1-b]-[1, 4]オキサジン]、

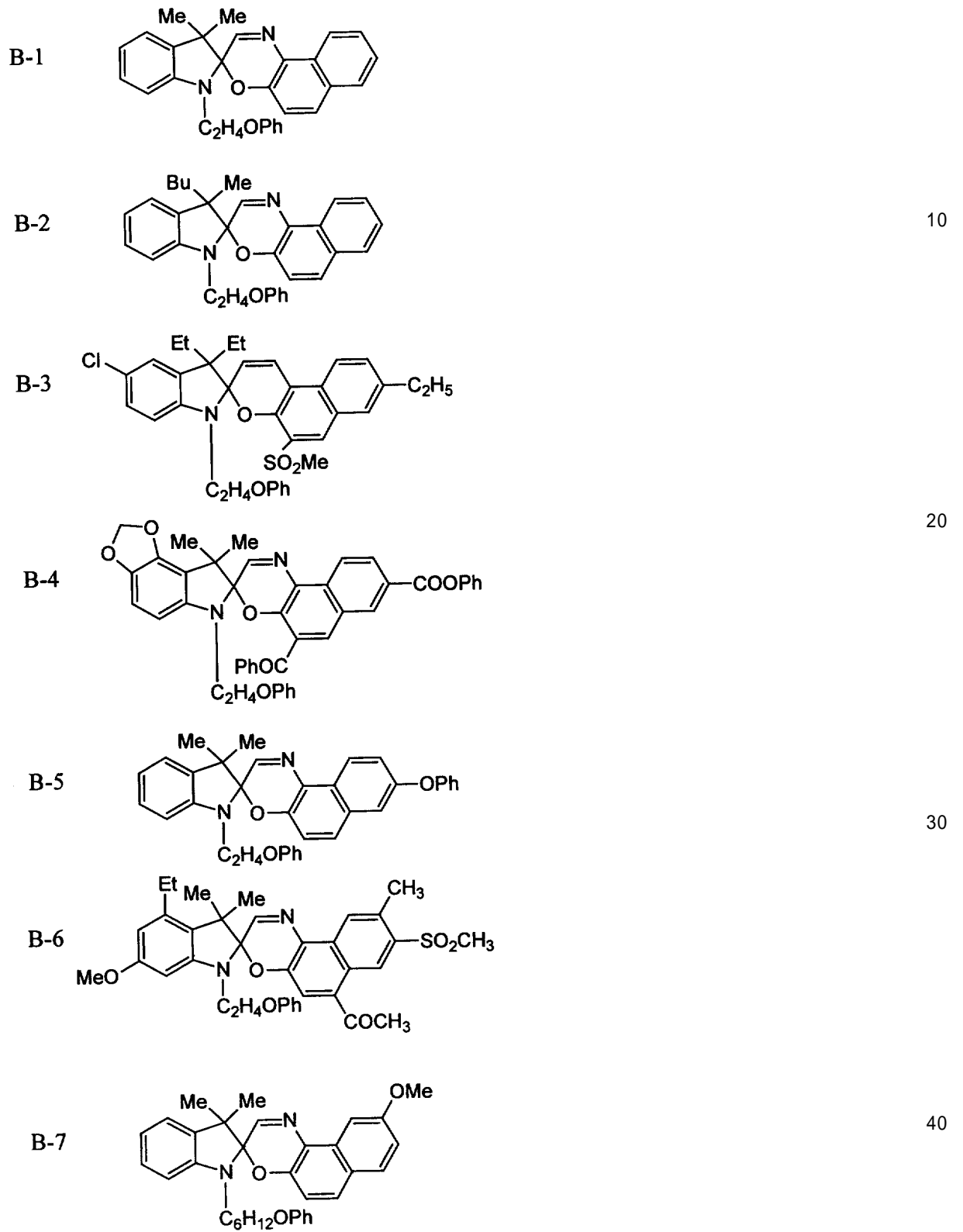
20

30

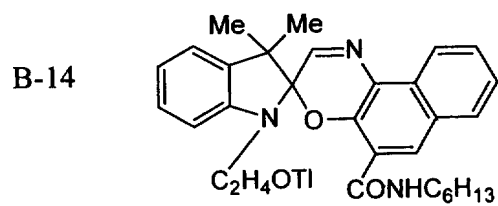
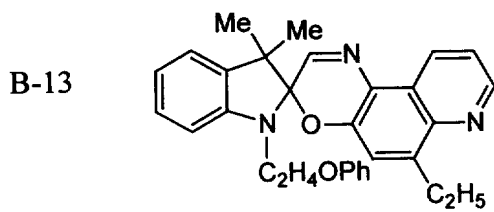
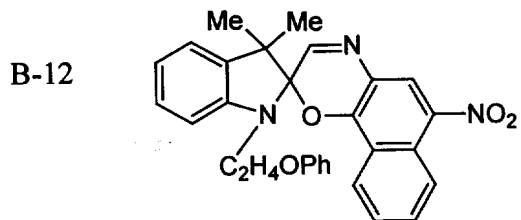
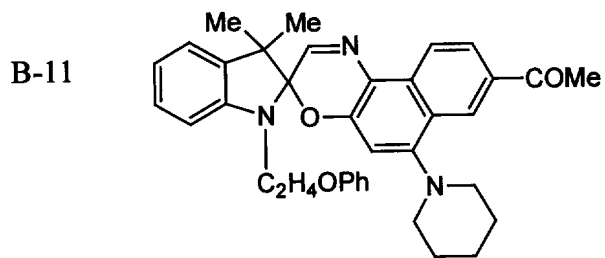
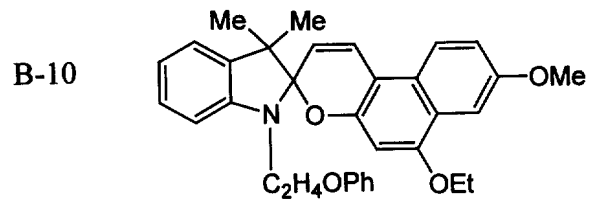
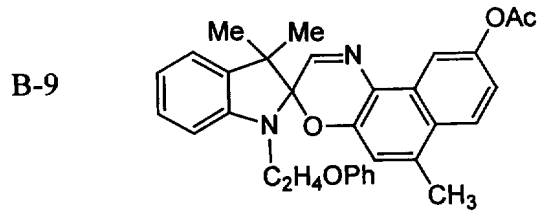
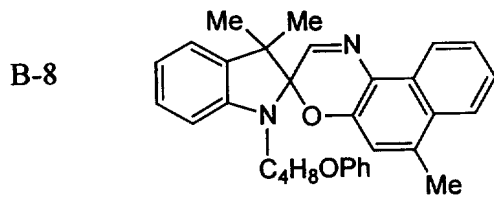
40

【0052】

【化4】



【化5】



10

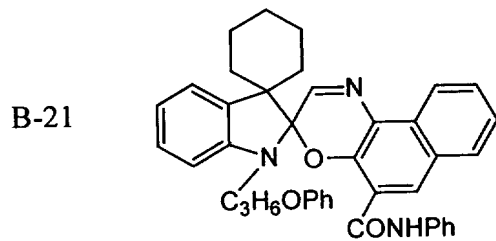
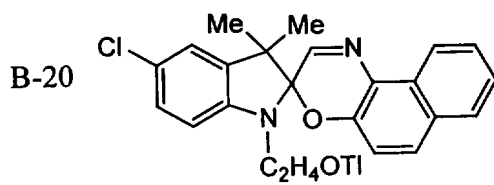
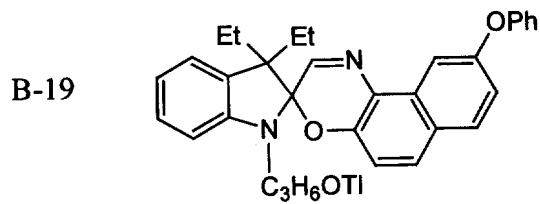
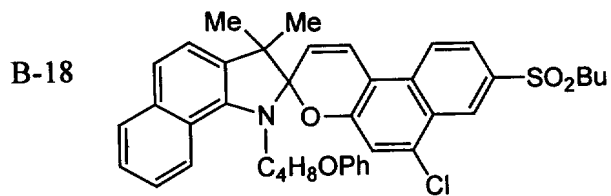
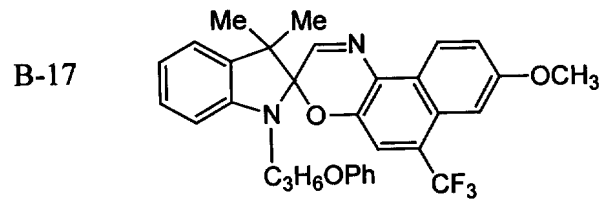
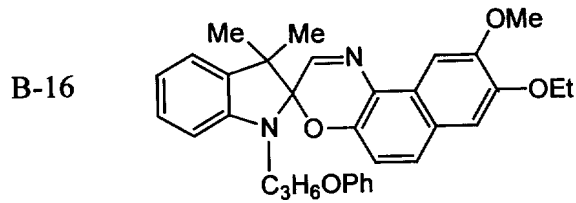
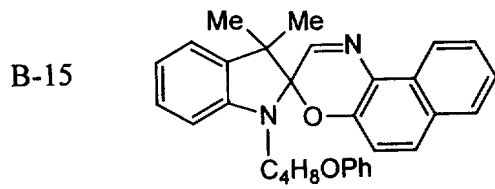
20

30

40

【0054】

【化6】



10

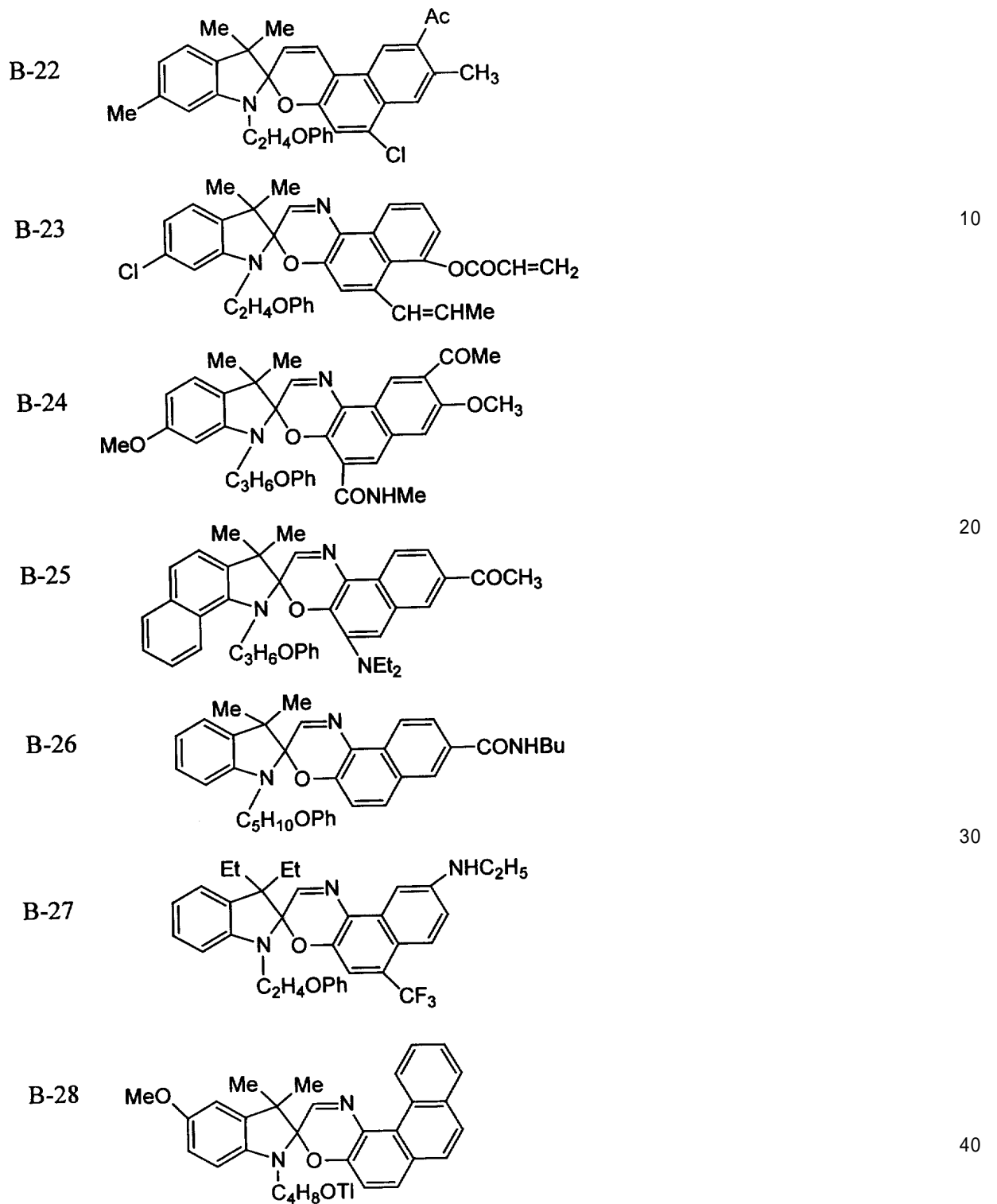
20

30

40

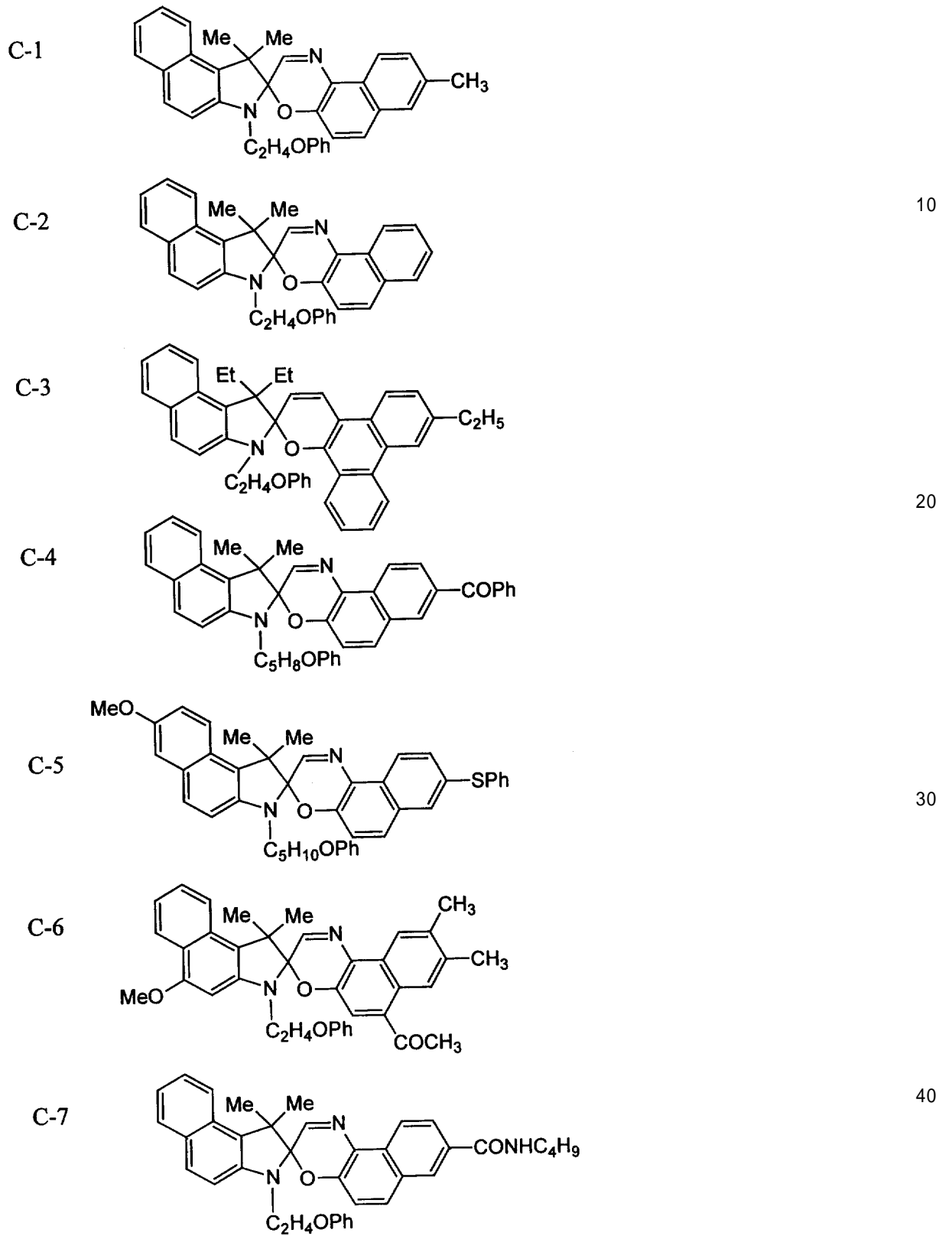
【0055】

【化7】



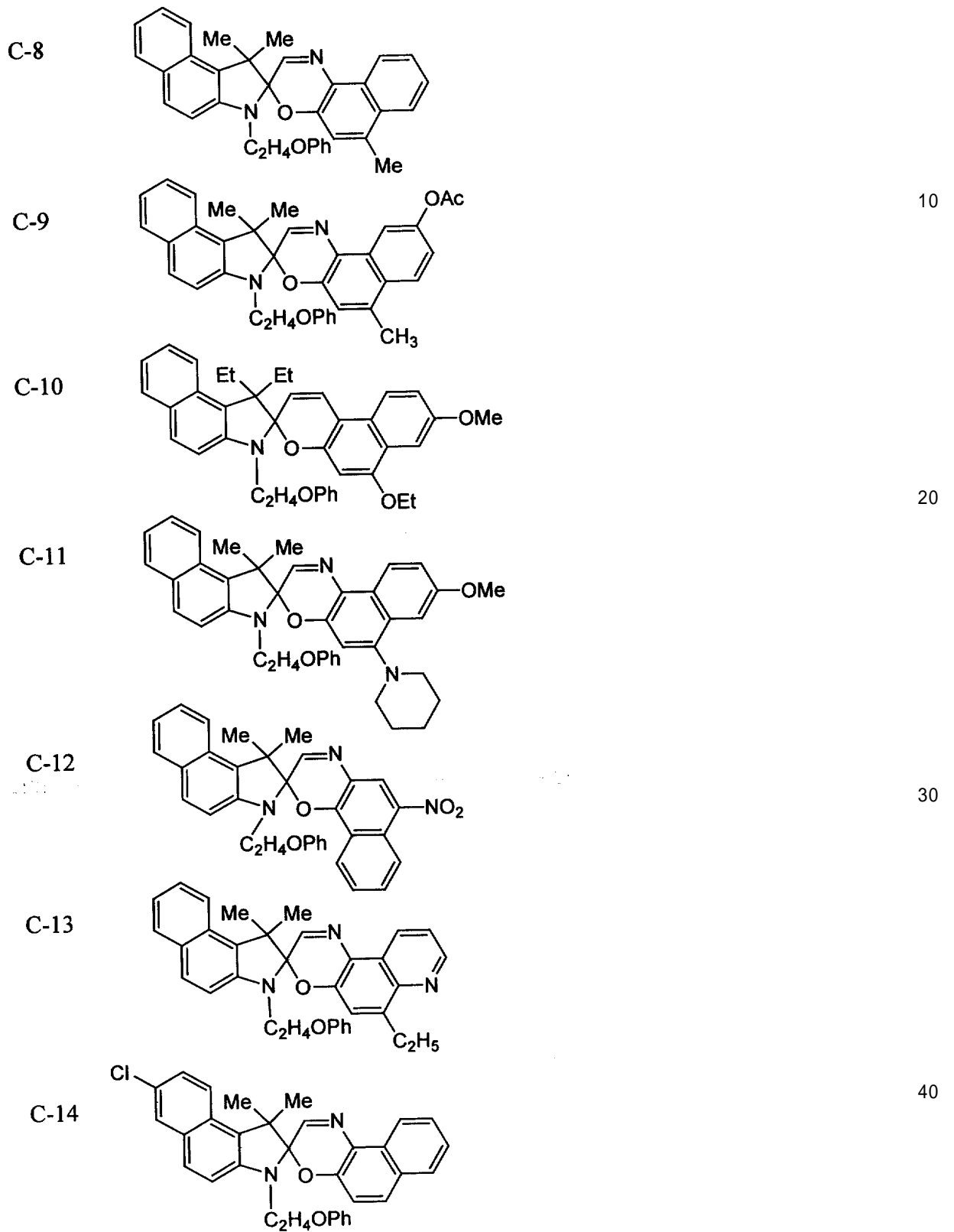
【0056】

【化 8】



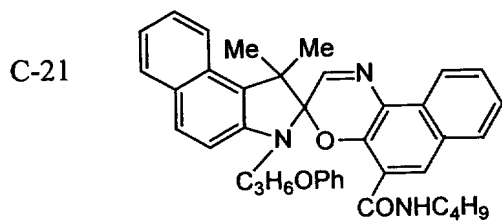
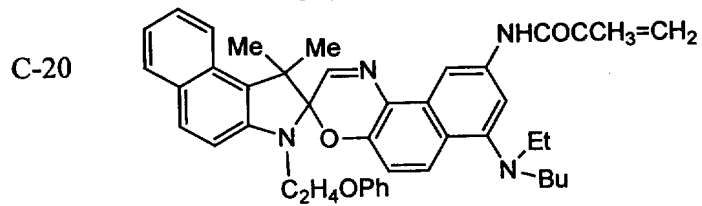
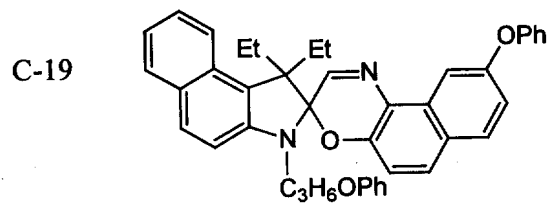
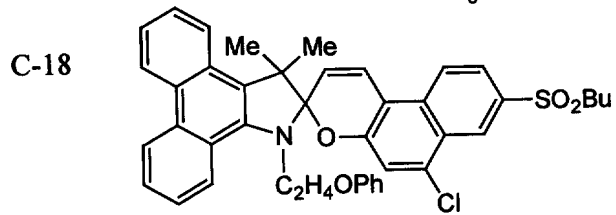
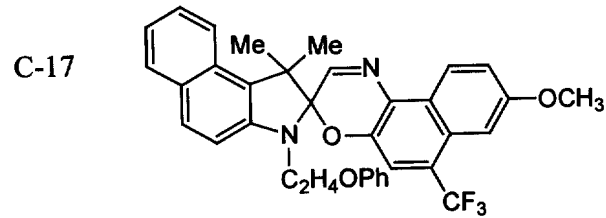
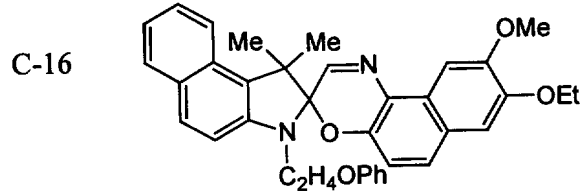
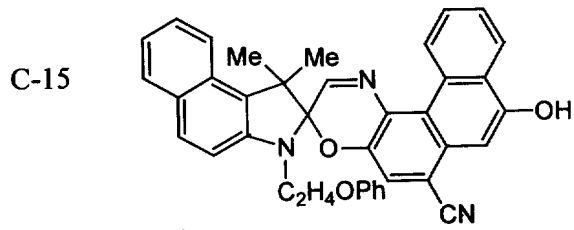
【 0 0 5 7 】

【化9】



【0058】

【化 1 0】



10

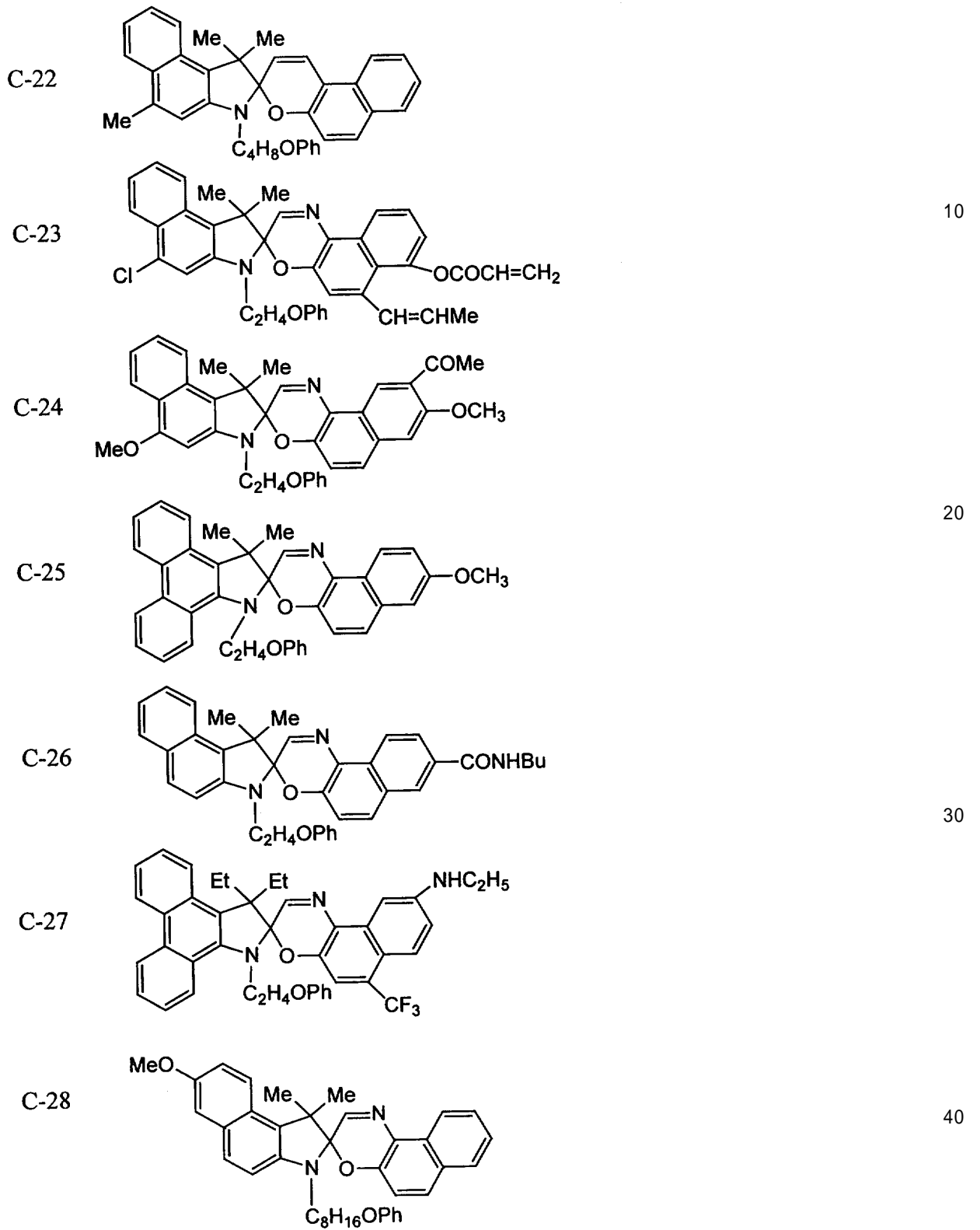
20

30

40

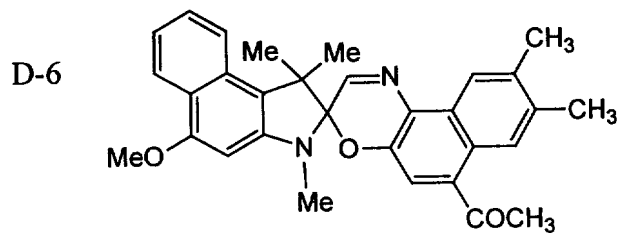
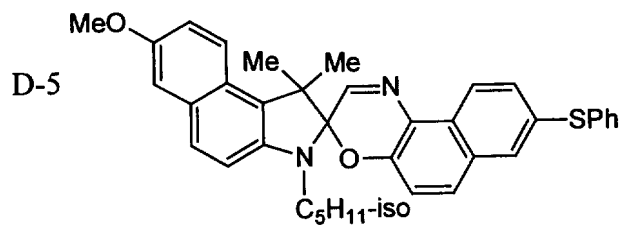
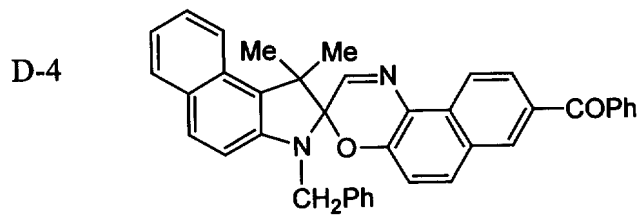
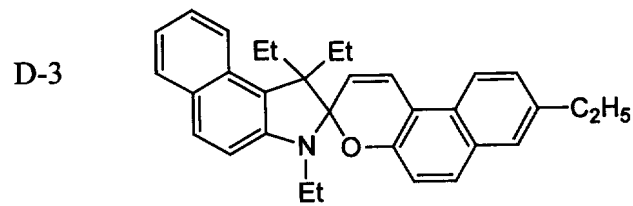
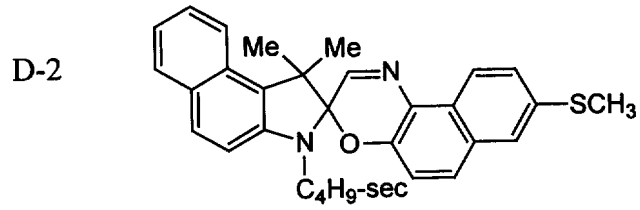
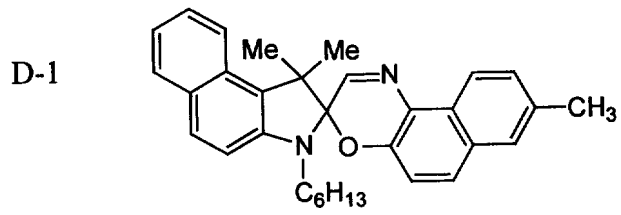
【 0 0 5 9】

【化 1 1】



【 0 0 6 0 】

【化 1 2】



10

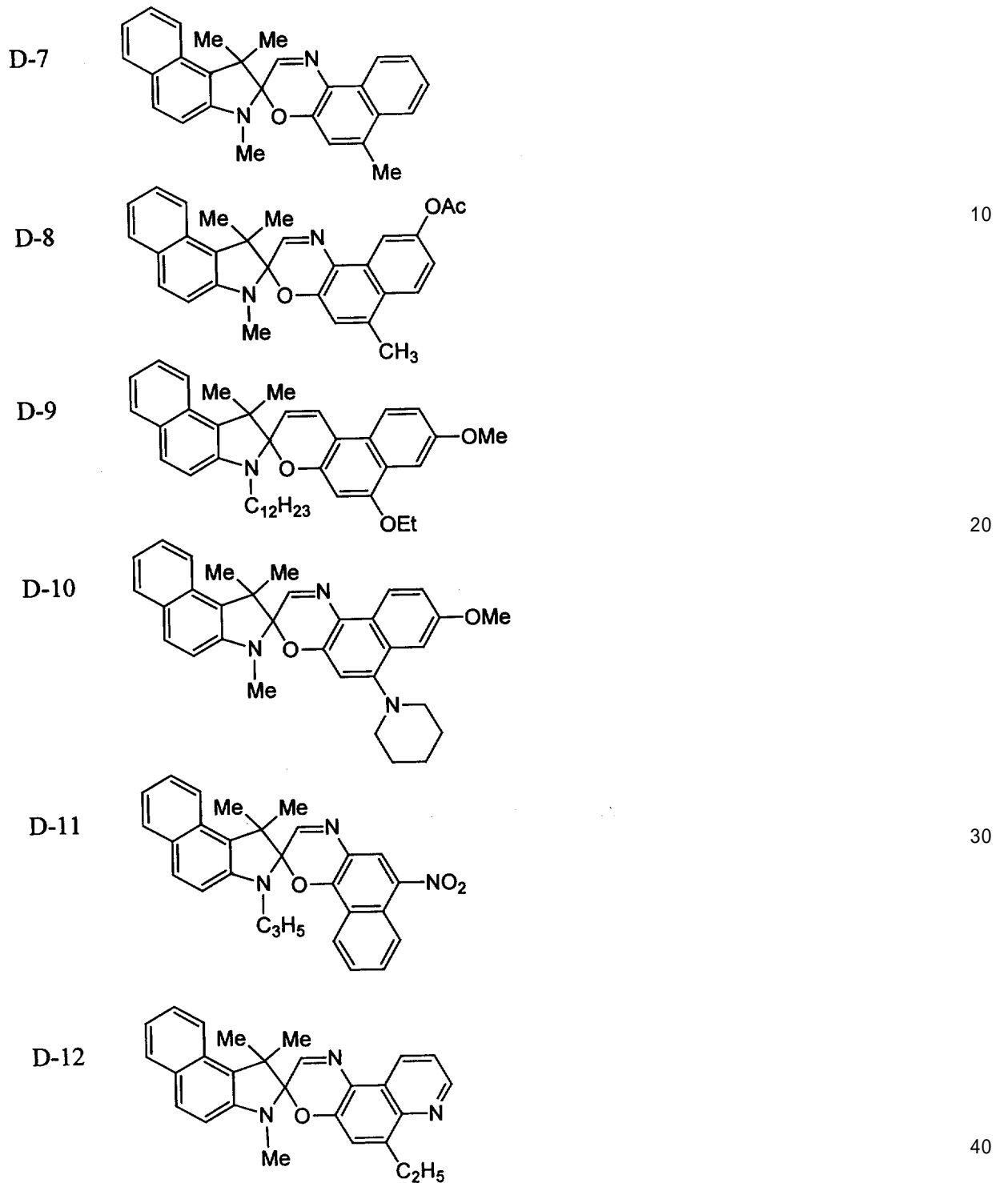
20

30

40

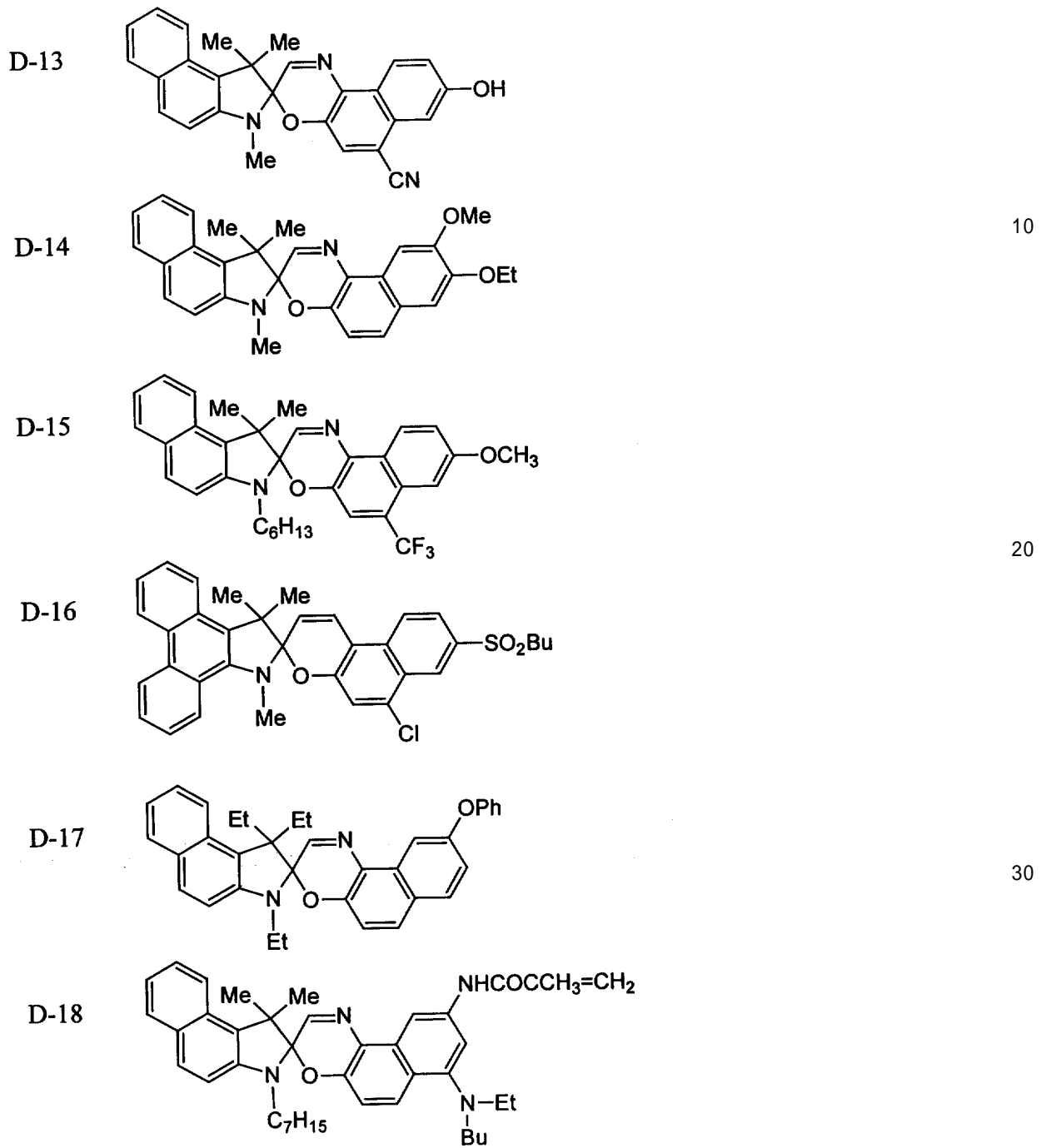
【 0 0 6 1】

【化 1 3】



【 0 0 6 2 】

【化 1 4】



10

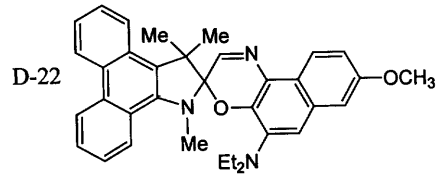
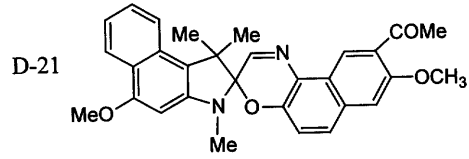
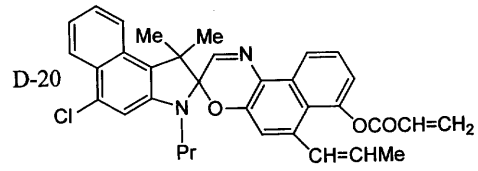
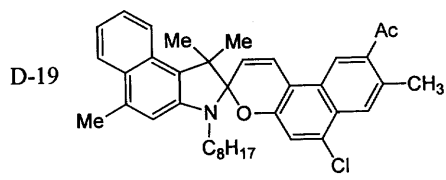
20

30

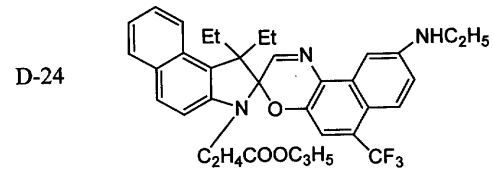
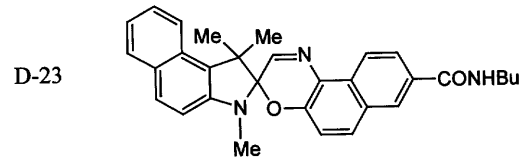
40

【 0 0 6 3 】

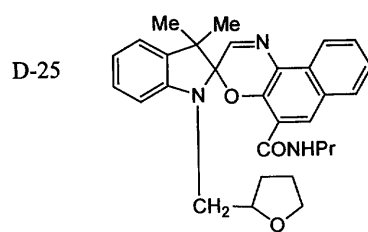
【化 1 5】



10



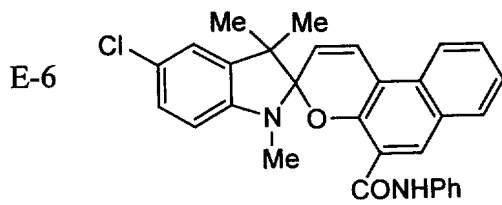
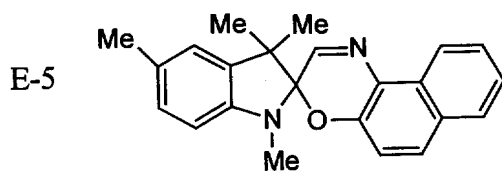
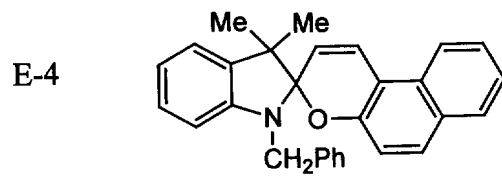
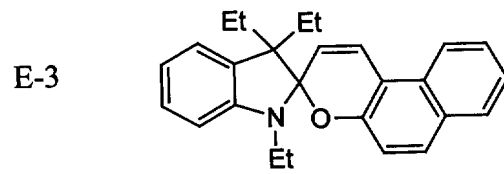
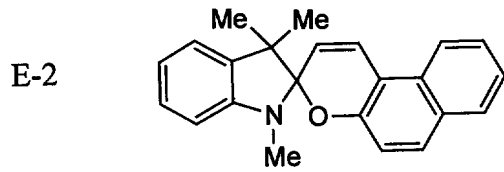
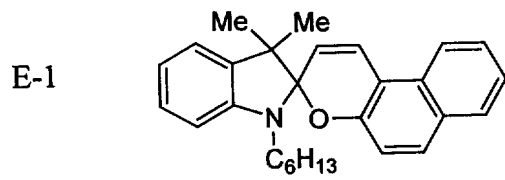
20



30

【 0 0 6 4 】

【化 1 6】



【 0 0 6 5】

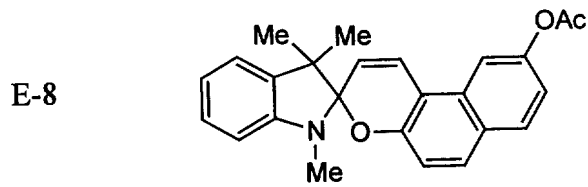
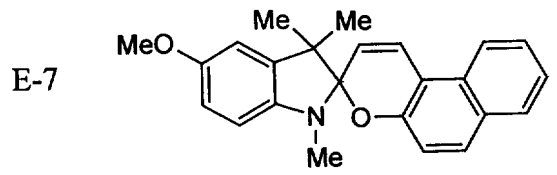
10

20

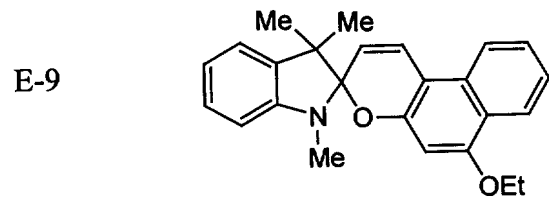
30

40

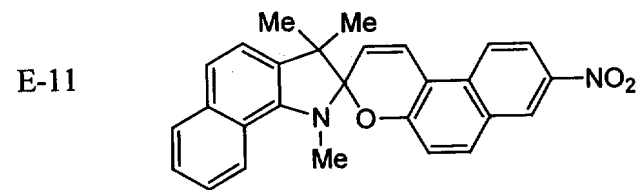
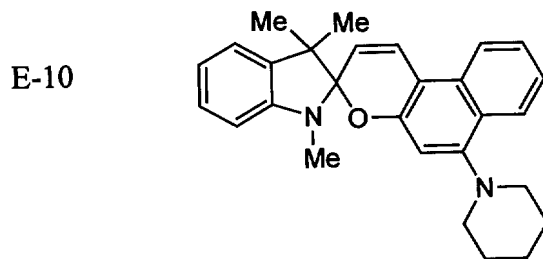
【化 17】



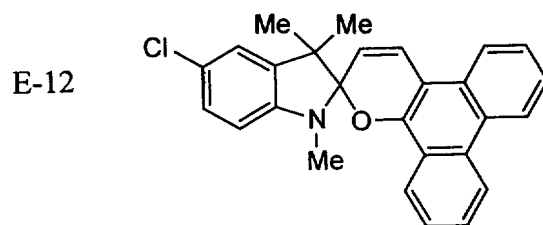
10



20



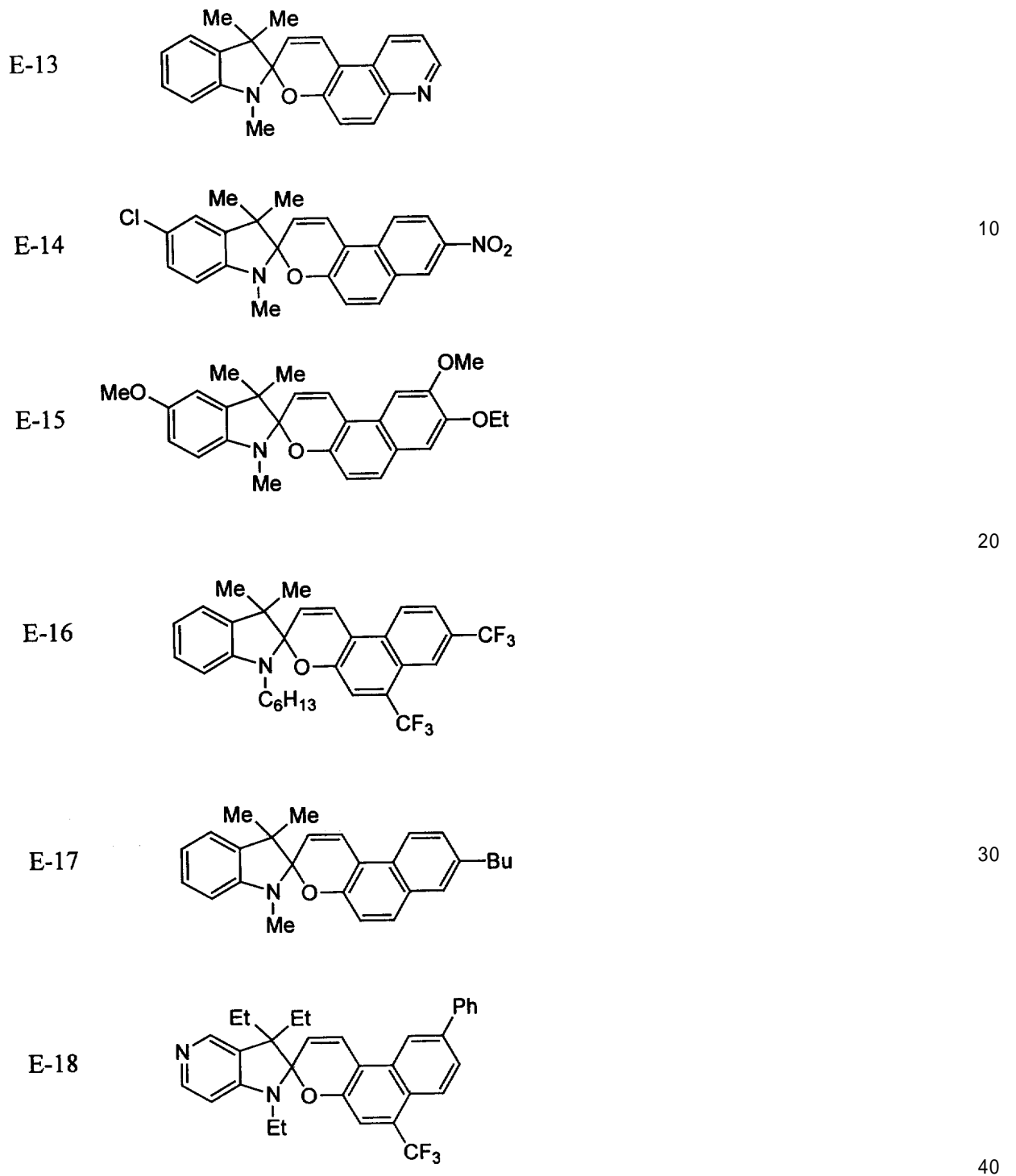
30



40

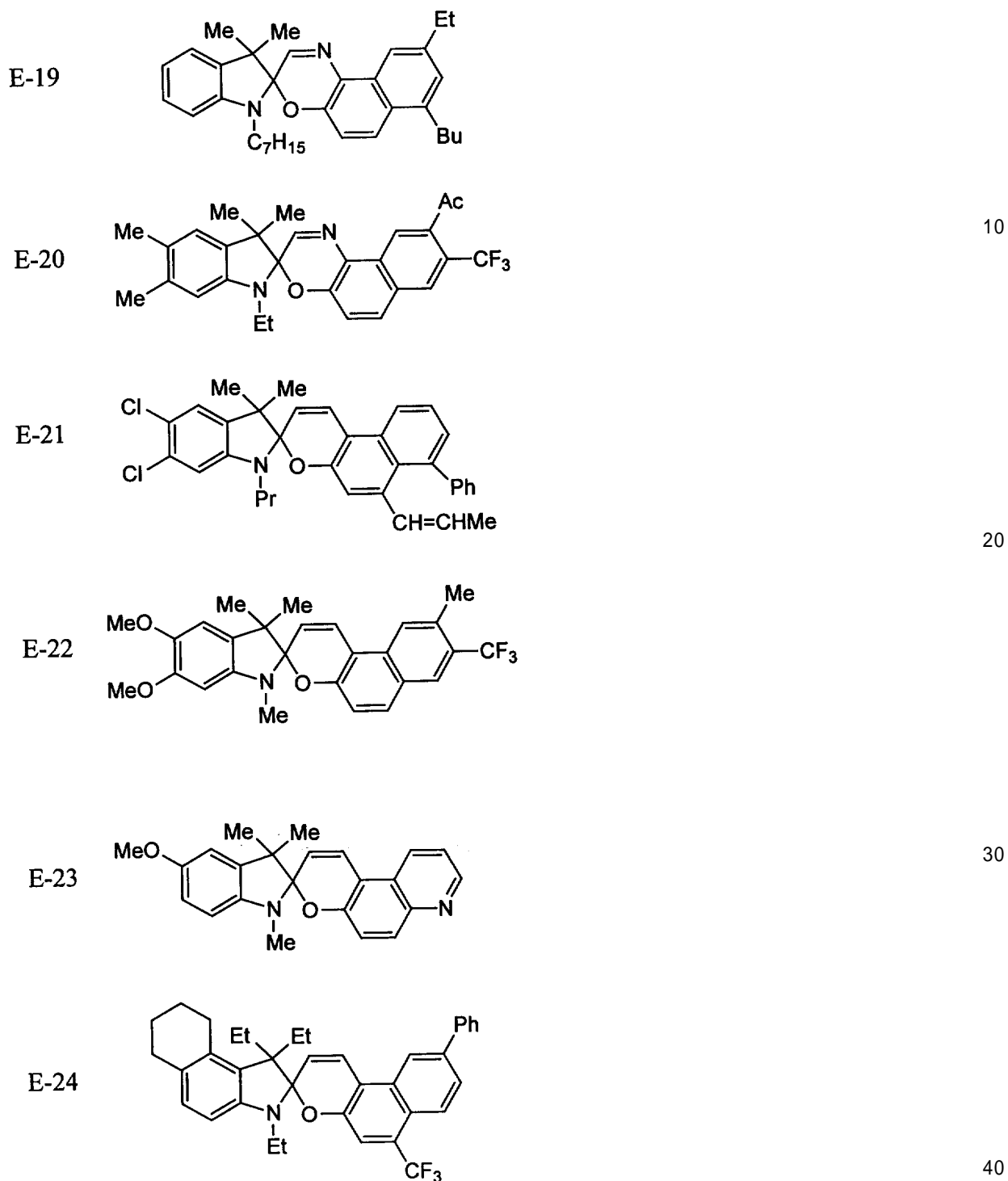
【 0 0 6 6 】

【化 1 8】



【 0 0 6 7】

【化 19】



【0068】

スピロピラン化合物またはスピロオキサジン化合物の合成法については、前述の成書、前述の特許等を参考にすることができる。

【0069】

[酸発生剤]

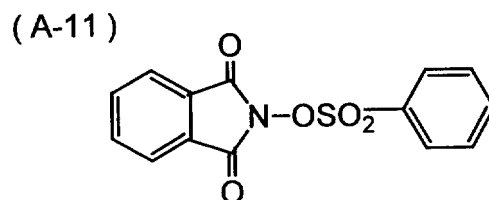
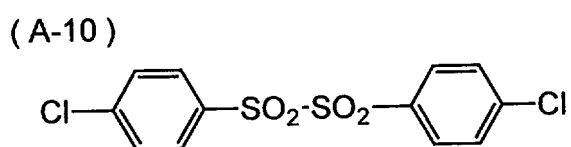
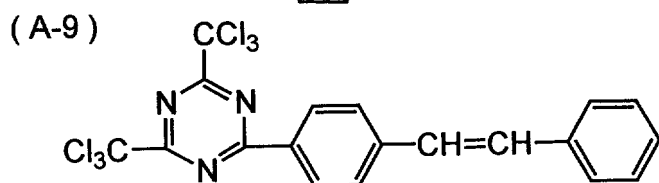
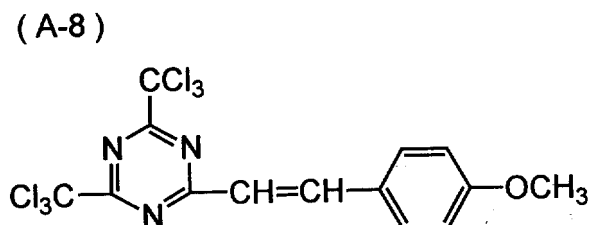
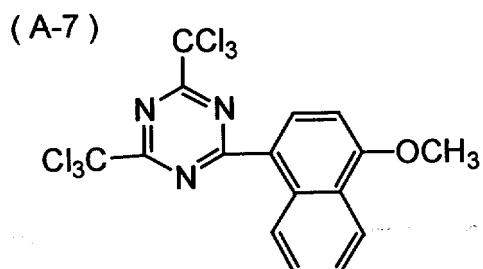
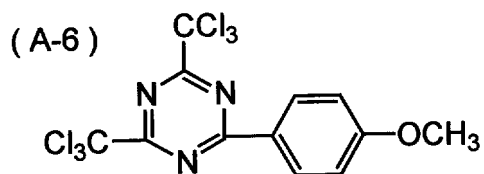
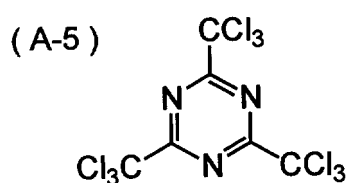
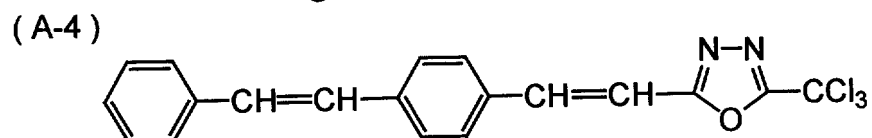
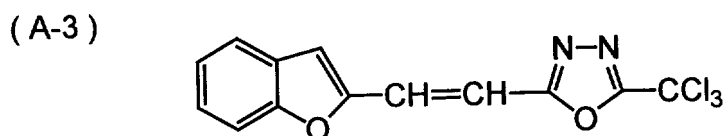
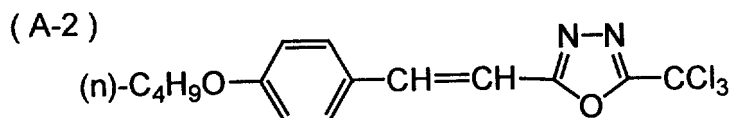
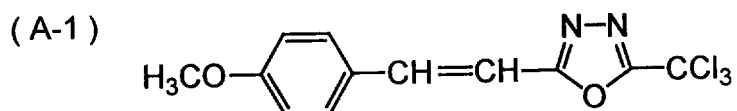
本発明に用いる酸発生剤は、光および/または熱の作用で酸を発生する化合物であり、PS版の焼き出し画像形成用やマイクロレジスト分野で使用されている公知の酸発生剤、光カチオン重合の光開始剤等が好適なものとして挙げられる。

【 0 0 7 0 】

より具体的には、特開 2 0 0 2 - 2 9 1 6 2 号公報、特開 2 0 0 2 - 4 6 3 6 1 号公報、特開 2 0 0 2 - 1 3 7 5 6 2 号公報などに記載のトリハロメチル置換ヘテロ環化合物に代表される有機ハロゲン化合物、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、オニウム塩（例えばヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩など）を挙げることができる。また、これらの酸を発生する基又は化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることもできる。以下に化合物例を挙げるが、これらに限定されない。

【 0 0 7 1 】

【化 2 0】



【 0 0 7 2】

10

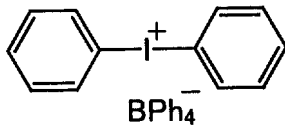
20

30

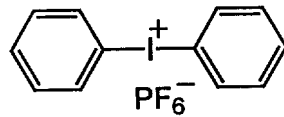
40

【化 2 1】

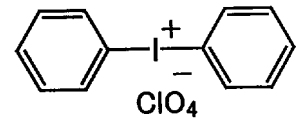
(Al-1)



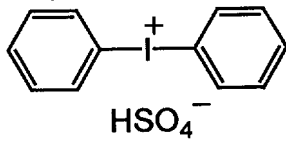
(Al-2)



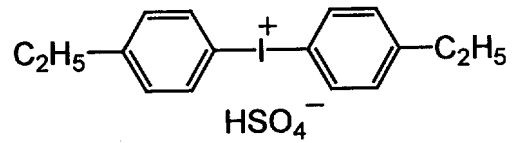
(Al-3)



(Al-4)

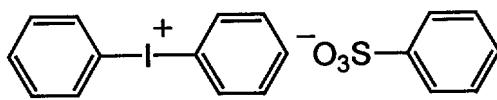


(Al-5)

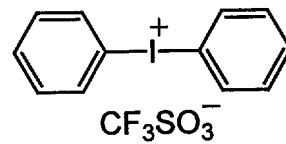


10

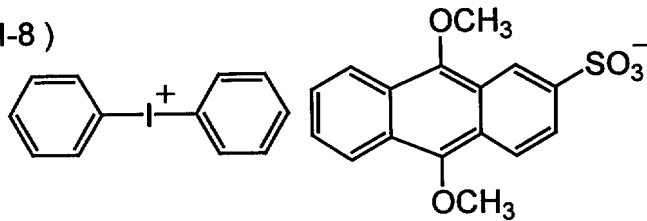
(Al-6)



(Al-7)

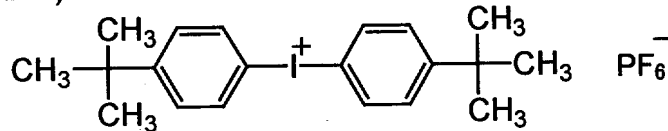


(Al-8)



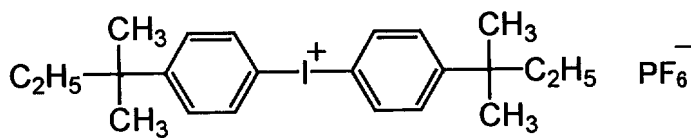
20

(Al-9)

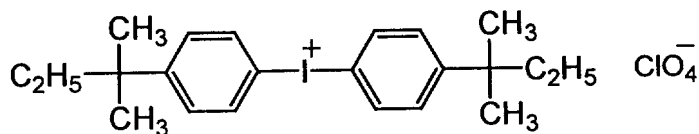


30

(Al-10)



(Al-11)

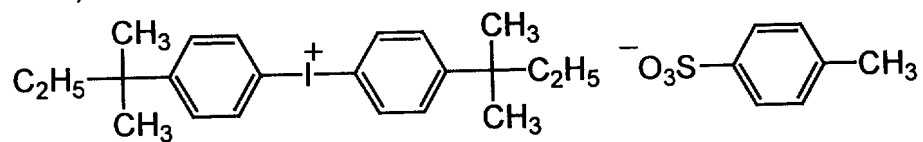


40

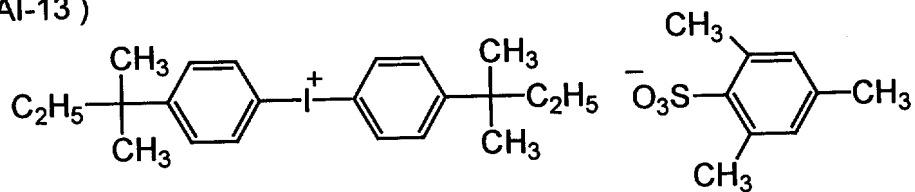
【 0 0 7 3 】

【化 2 2】

(AI-12)

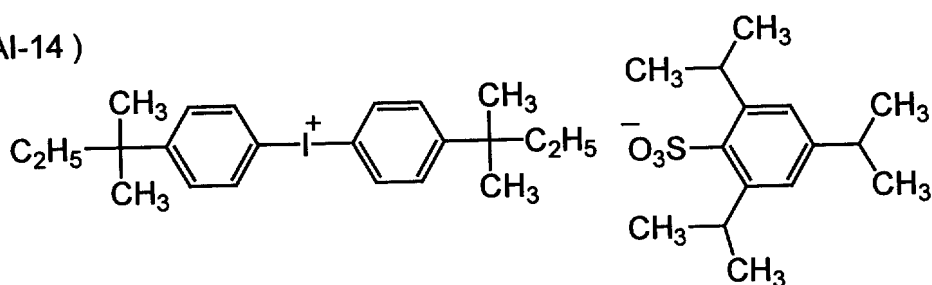


(AI-13)



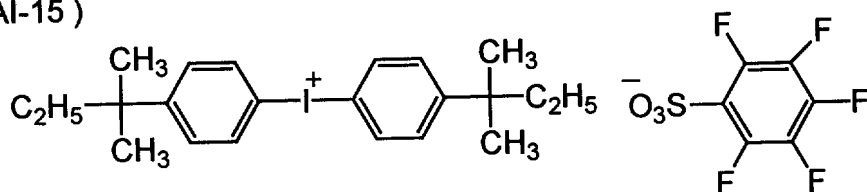
10

(AI-14)

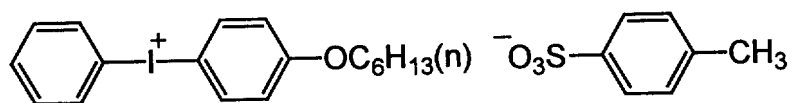


20

(AI-15)

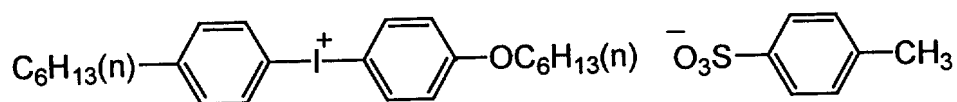


(AI-16)



30

(AI-17)

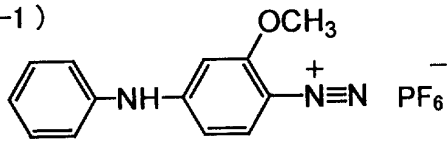


40

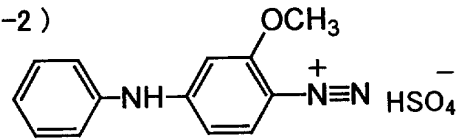
【 0 0 7 4 】

【化 2 3】

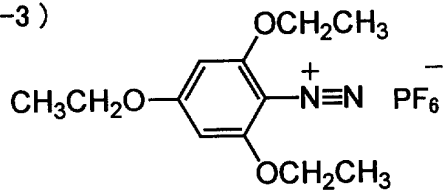
(AN-1)



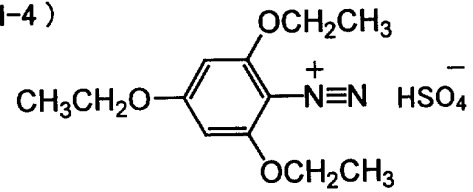
(AN-2)



(AN-3)

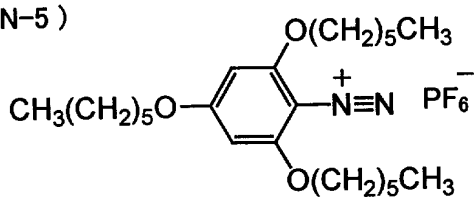


(AN-4)

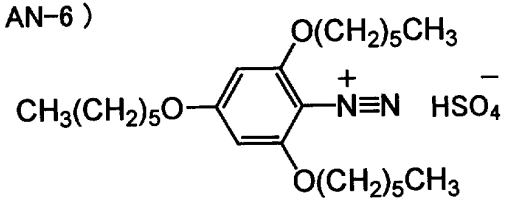


10

(AN-5)

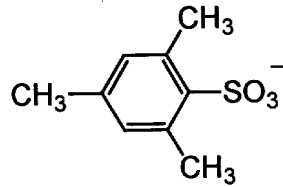
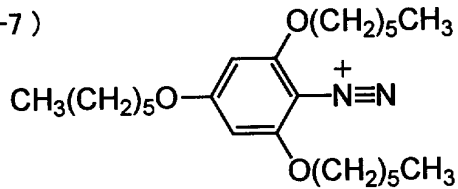


(AN-6)

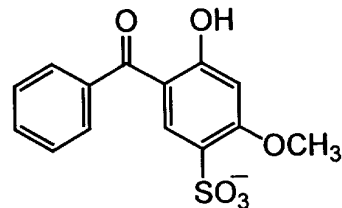
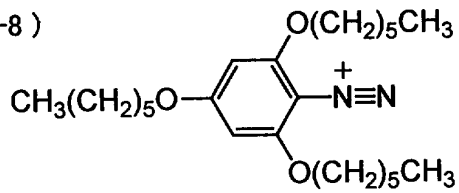


20

(AN-7)



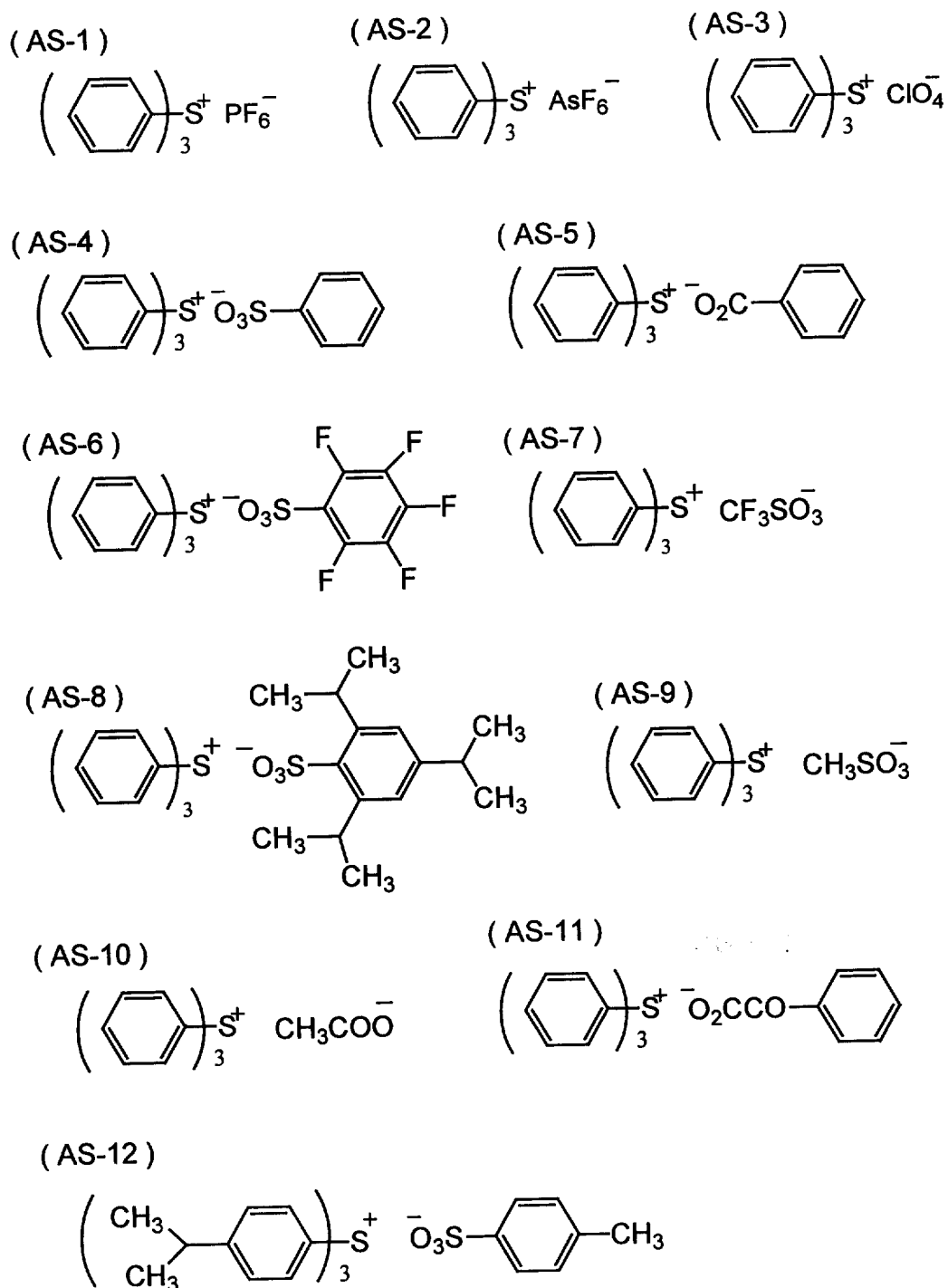
(AN-8)



30

【 0 0 7 5 】

【化 2 4】



10

20

30

40

【0076】

これら酸発生剤のうち、高感度であることからヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩が好ましく、ヨードニウム塩がさらに好ましい。

【0077】

また、感度が良好であることから、25における酸解離定数(pKa)が好ましくは5以下、より好ましくは3以下、さらに好ましくは1以下、特に好ましくは-1以下の酸を発生しうる酸発生剤が好適である。

このような酸の例には、R-COOH、R-SO₃H、R-SO₂H、R-PO₃H₂、R-OPO₃H₂、R-PO₂H₂、R-OPO₂H₂(Rは置換基を有していてもよい炭素原子数1~30の炭化水素基を表す)で表される有機酸や、HF、HCl、HBr、HI、H

50

ClO_4 、 HBF_4 、 HPF_6 、 HSbF_6 、 AsF_6 、 H_3PO_3 、 H_3PO_4 、 H_2SO_3 、 H_2SO_4 、 HNO_3 等の無機酸が含まれ、 $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{R}-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $\text{R}-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 HClO_4 、 HBF_4 、 HPF_6 が好ましく、 $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ 、 HClO_4 、 HBF_4 、 HPF_6 がより好ましく、フッ素原子で置換された炭化水素基を有する $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ および HClO_4 が特に好ましい。

【0078】

上記のスピロピラン化合物およびスピロオキサジン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物および酸発生剤を画像記録層に含有させる方法としては、スピロピラン化合物およびスピロオキサジン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物および酸発生剤を適当な溶媒に溶解して塗布する方法、及び、スピロピラン化合物およびスピロオキサジン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物および酸発生剤の少なくとも一方、好ましくは両方をマイクロカプセルに内包させて画像記録層に含有させる方法がある。後者の方法は、焼き出し画像形成反応系と印刷画像形成反応系とをマイクロカプセルを用いて分離することによって、お互いの反応の阻害を回避することができ、良好な検版性と耐刷性が得られるため、より好ましい態様である。マイクロカプセル化は、後述するような公知の方法で行うことができる。

10

【0079】

スピロピラン化合物およびスピロオキサジン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物および酸発生剤は、画像記録層の他に、保護層や下塗り層等の画像記録層とは別の層に含有させることもできる。含有させる層は、1層であってもよいし、2種以上の層であってもよい。

20

【0080】

スピロピラン化合物およびスピロオキサジン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物の平版印刷版原版単位面積あたりの添加量は、 $0.001 \sim 1 \text{ g/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $0.005 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ 、最も好ましくは $0.01 \sim 0.3 \text{ g/m}^2$ である。

また、酸発生剤の平版印刷版原版単位面積あたりの添加量は、 $0.001 \sim 1 \text{ g/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $0.005 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ 、最も好ましくは $0.01 \sim 0.3 \text{ g/m}^2$ である。

【0081】

上記のスピロピラン化合物およびスピロオキサジン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物と酸発生剤からなる露光により色変化する系に、他の露光により色の変化が生じる変色剤または変色系を併用することも差し支えない。

30

【0082】

〔親水性微粒子〕

本発明に用いられる親水性微粒子としては、水素結合可能な官能基を表面に有する無機金属微粒子が好ましく、たとえばシリカゾル、アルミナゾル、酸化マグネシウム、酸化ジルコニア、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウム、雲母等が挙げられる。より好ましくは、シリカゾル、アルミナゾル、雲母またはこれらの混合物である。

これらは親水性の表面を有し、スピロピランおよびスピロオキサジンの発色体(開環体)と水素結合等で相互作用して、発色体から消色体(閉環体)へ戻るためのスピロ原子を中心にする自由回転を抑制して発色体の熱安定性を高めることが可能となる。

40

【0083】

シリカゾルは、表面に多くの水酸基を持ち、内部はシロキサン結合($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)を構成している。表面水酸基によって粒子径 $1 \sim 100 \text{ nm}$ のシリカ超微粒子が、水もしくは、極性溶媒中に分散した状態で存在するので、コロイダルシリカとも称されているものである。具体的には、加賀美敏郎、林瑛監修「高純度シリカの応用技術」第3巻、(株)シーエムシー(1991年)に記載されている。

【0084】

またアルミナゾルは、 $5 \sim 200 \text{ nm}$ のコロイドの大きさをもつアルミナ水和物(ペー

50

マイト系)で、水中の陰イオン(例えば、フッ素イオン、塩素イオン等のハロゲン原子イオン、酢酸イオン等のカルボン酸アニオン等)を安定剤として分散されたものである。

【0085】

雲母は、アルカリ金属を含むアルミノケイ酸塩を指し、フィロケイ酸塩に属し、下記一般式で示される。

【0086】

一般式 $A(B, C)_{2 \sim 3}D_4O_{10}(OH, F, O)_2$

式中、Aは、K、NaまたはCaを示し、BおよびCは、それぞれ独立に、 Fe^{II} 、 Fe^{III} 、Mn、Al、MgまたはVを示し、Dは、SiまたはAlを示す。

【0087】

また、インターカレーション(intercalation)法によりケイフッ化アルカリを用いてアルカリイオンが層状のケイ酸イオン間に配位し、タルク構造中の水酸基がフッ素に置換されて合成された合成雲母を用いることも効果的である。

【0088】

上記親水性ゾル状微粒子の平均粒径は0.01~10 μ mが好ましいが、より好ましくは1~5 μ mである。また、アスペクト比(aspect ratio)の大きく扁平的な形状物も好ましい。

【0089】

また、上記親水性微粒子には、Fe、Cu、Ce、La、Ni、SeおよびAgから選ばれる少なくともひとつの元素がドーブされていてもよい。これらがドーブされていると、発色体がブルーシフトし、発色感度が増大し、且つ安定性が増すことから更に望ましい。

【0090】

上記の親水性微粒子は、いずれも、市販品として容易に入手できる。

【0091】

上記親水性微粒子の含有量は、固形分として画像記録層またはオーバーコート層の固形分の1.0~70質量%が好ましく、より好ましくは5.0~50質量%である。

【0092】

〔印刷画像を形成するための要素〕

本発明の画像記録層には印刷画像を形成するための要素として、(A)ラジカルまたはカチオン重合を利用する画像形成要素、及び(B)疎水化前駆体の熱融着や熱反応を利用する画像形成要素の少なくともいずれかを用いることができる。(A)の要素を用いれば、重合系の画像記録層となり、(B)の要素を用いれば、疎水化前駆体系の画像記録層となる。以下、これらの要素について説明する。

【0093】

(A)重合を利用する画像形成要素

重合系要素は、画像形成の感度が高いので、露光エネルギーを焼き出し画像形成に有効に分配することができ、視認性の良好な焼き出し画像を得るのに好適である。

重合系要素は、重合性化合物及重合開始剤を基本成分としている。

【0094】

<重合性化合物>

本発明に用いることができる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。本明細書において、重合性化合物とは、単なるモノマーだけでなく、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などを含めて意味する。

このようなモノマーの例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)や、そのエステル類

10

20

30

40

50

、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基などの求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、および単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物なども好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基などの親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基などの脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテルなどに置き換えた化合物群を使用することも可能である。

10

【0095】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンリアクリレート、トリメチロールプロパンリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テ

20

【0096】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタンなどがある。

30

【0097】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネートなどがある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネートなどがある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネートなどがある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレートなどがある。

40

【0098】

50

その他のエステル例として、例えば、特公昭51-47334号、特開昭57-196231号の各公報記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号、特開昭59-5241号、特開平2-226149号の公報記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報記載のアミノ基を含有するものなども好適に用いられる。更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

【0099】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミドなどがある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有すものを挙げる事ができる。

10

【0100】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(A)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物などが挙げられる。

【0101】



20

(ただし、 R_4 および R_5 は、Hまたは CH_3 を示す。)

【0102】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号の公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号の公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号の公報に記載される分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

【0103】

30

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号の公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類などの多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げる事ができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号の公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物なども挙げる事ができる。

また、ある場合には、特開昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol.20、No.7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

40

【0104】

本発明に用いることのできるビニルエーテル基を有する化合物としては、特開2002-029162号公報に記載の化合物が挙げられる。具体例として、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、1,4-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ベンゼン、1,2-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ベンゼン、1,3-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ベンゼン、1,3,5-トリス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ベンゼン、4,4'-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ビフェニル、4,4'-ビス{2-(ビニルオキ

50

シ) エチルオキシ}ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ジフェニルメタン、1, 4-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ナフタレン、2, 5-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}フラン、2, 5-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}チオフェン、2, 5-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}イミダゾール、2, 2-ビス[4-{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}フェニル]プロパン{ビスフェノールAのビス(ビニルオキシエチル)エーテル}、2, 2-ビス{4-(ビニルオキシ)フェニル}プロパン、2, 2-ビス{4-(ビニルオキシ)フェニル}プロパンなどが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0105】

これらの付加重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量などの使用方法の詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。

感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基(例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物)のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。

また、画像記録層中の他の成分(例えばバインダーポリマー[非水溶性高分子]、開始剤、着色剤など)との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させることがある。また、基板や他の層、例えば後述の保護層(オーバーコート層とも言う)などの密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。

【0106】

上記重合性化合物は、画像記録層を構成する全固形分に対して、好ましくは5~80質量%、更に好ましくは25~75質量%の範囲で使用される。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。

【0107】

<重合開始剤>

本発明に用いることができる重合開始剤は、光、熱あるいはその両方のエネルギーによりラジカルを発生し、重合性の不飽和基を有する化合物の重合を開始、促進する化合物である。本発明に使用できる重合開始剤としては、公知の熱重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物、光重合開始剤などが挙げられる。なお、本発明において用いる酸発生剤がラジカル発生剤としての機能を併せ持つ場合には、酸発生剤とラジカル発生剤を必ずしも併用する必要は無く、そのような化合物を単独で使用することも可能である。

【0108】

上記のような重合開始剤としては、例えば、有機ハロゲン化合物、カルボニル化合物、有機過酸化物、アゾ系重合開始剤、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリールピイミダゾール化合物、有機ホウ素化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物、が挙げられる。

【0109】

上記有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林など、「Bull Chem Soc Japan」42, 2924(1969)、米国特許第3,905,815号明細書、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開53-133428号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号の公報、M.P.Hutt, "Journal of Heterocyclic Chemistry" 1, (No. 3), (1970)などに記載の化合物が挙げられる。中でも、トリハロメチル基が

10

20

30

40

50

置換したオキサゾール化合物およびS - トリアジン化合物が好適である。

【0110】

より好適には、すくなくとも一つのモノ、ジ、またはトリハロゲン置換メチル基がs - トリアジン環に結合したs - トリアジン誘導体、具体的には、例えば、2, 4, 6 - トリス(モノクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(ジクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - n - プロピル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (, , - トリクロロエチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - フェニル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3, 4 - エポキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - クロロフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - { 1 - (p - メトキシフェニル) - 2, 4 - ブタジエニル } - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - スチリル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メトキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - i - プロピルオキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシナフチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - フェニルチオ - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - ベンジルチオ - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(ジブロモメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリブロモメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリブロモメチル) - s - トリアジンなどが挙げられる。

【0111】

上記カルボニル化合物としては、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2 - メチルベンゾフェノン、3 - メチルベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、2 - クロロベンゾフェノン、4 - ブロモベンゾフェノン、2 - カルボキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン誘導体、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 - ヒドトキシ - 2 - メチルフェニルプロパノン、1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル - (p - イソプロピルフェニル) ケトン、1 - ヒドロキシ - 1 - (p - ドデシルフェニル) ケトン、2 - メチル - (4' - (メチルチオ)フェニル) - 2 - モルホリノ - 1 - プロパノン、1, 1, 1 - トリクロロメチル - (p - ブチルフェニル) ケトンなどのアセトフェノン誘導体、チオキサントン、2 - エチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2, 4 - ジメチルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2, 4 - ジイソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン誘導体、p - ジメチルアミノ安息香酸エチル、p - ジエチルアミノ安息香酸エチルなどの安息香酸エステル誘導体などを挙げることができる。

【0112】

上記アゾ化合物としては例えば、特開平8 - 108621号公報に記載のアゾ化合物などを使用することができる。

【0113】

上記有機過酸化物としては、例えば、トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1, 1 - ビス(tert - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサノン、1, 1 - ビス(tert - ブチルパーオキシ)シクロヘキサノン、2, 2 - ビス(tert - ブチルパーオキシ)ブタン、tert - ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、2, 5 - ジメチルヘキサノン - 2, 5 - ジヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、tert - ブチルクミルパー

10

20

30

40

50

オキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (tert - ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5 - オキサノイルパーオキサイド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2, 4 - ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ (3 - メチル - 3 - メトキシブチル) パーオキシジカーボネート、tert - ブチルパーオキシアセテート、tert - ブチルパーオキシピバレート、tert - ブチルパーオキシネオデカノエート、tert - ブチルパーオキシオクタノエート、tert - ブチルパーオキシラウレート、ターシルカーボネート、3, 3', 4, 4' - テトラ - (t - ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ - (t - ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ - (p - イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、カルボニルジ (t - ブチルパーオキシニ水素ニフタレート)、カルボニルジ (t - ヘキシルパーオキシニ水素ニフタレート) などが挙げられる。

10

【0114】

上記メタロセン化合物としては、特開昭59 - 152396号公報、特開昭61 - 151197号公報、特開昭63 - 41484号公報、特開平2 - 249号公報、特開平2 - 4705号公報、特開平5 - 83588号公報記載の種々のチタノセン化合物、例えば、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - フェニル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 6 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4 - ジ - フルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4, 6 - トリフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 6 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4, 6 - トリフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニ - 1 - イル、特開平1 - 304453号公報、特開平1 - 152109号公報記載の鉄 - アレーン錯体などが挙げられる。

20

30

【0115】

上記ヘキサアリーールビイミダゾール化合物としては、例えば、特公平6 - 29285号公報、米国特許第3, 479, 185号、同第4, 311, 783号、同第4, 622, 286号の明細書などに記載の種々の化合物、具体的には、2, 2' - ビス (o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o - プロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o, p - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ (m - メトキシフェニル) ビイジダゾール、2, 2' - ビス (o, o' - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o - ニトロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o - メチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o - トリフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾールなどが挙げられる。

40

【0116】

上記有機ホウ素化合物としては、例えば、特開昭62 - 143044号、特開昭62 - 150242号、特開平9 - 188685号、特開平9 - 188686号、特開平9 - 188710号、特開2000 - 131837号、特開2002 - 107916号の公報、特許第2764769号明細書、特開2002 - 116539号公報、および、Kunz, Martin "Rad Tech '98. Proceeding April 19 - 22, 1998, Chicago"などに記載される有機ホウ酸塩、特開平6 - 15762

50

3号公報、特開平6-175564号公報、特開平6-175561号公報に記載の有機ホウ素スルホニウム錯体あるいは有機ホウ素オキソスルホニウム錯体、特開平6-175554号公報、特開平6-175553号公報に記載の有機ホウ素ヨードニウム錯体、特開平9-188710号公報に記載の有機ホウ素ホスホニウム錯体、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-306527号公報、特開平7-292014号公報などの有機ホウ素遷移金属配位錯体などが挙げられる。

【0117】

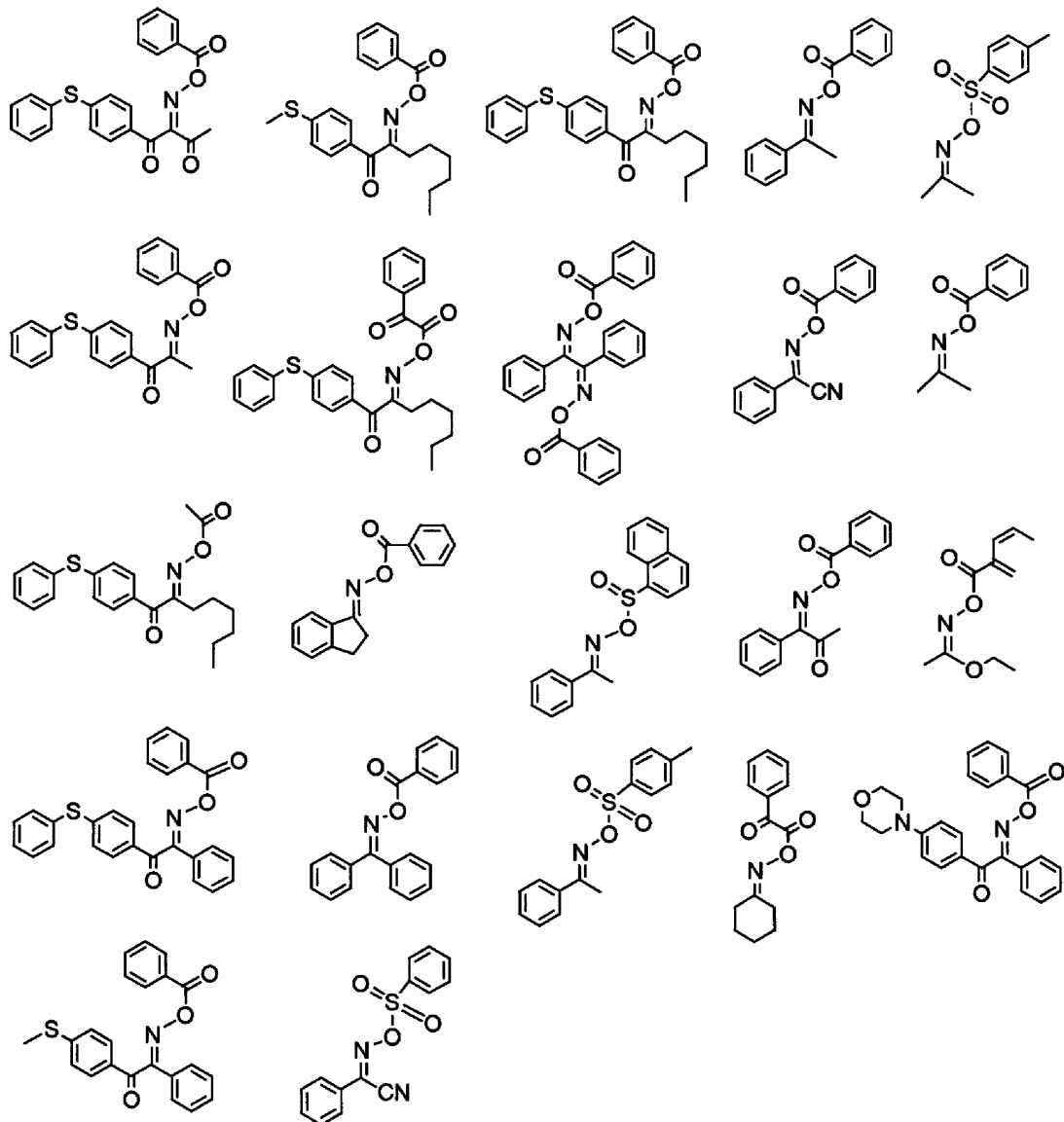
上記ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号公報、特開2003-328465号公報など記載される化合物が挙げられる。

【0118】

上記オキシムエステル化合物としては、J.C.S. Perkin II (1979)1653-1660)、J.C.S. Perkin II (1979)156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology(1995)202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報記載の化合物、具体的には、下記の構造式で示される化合物が挙げられる。

【0119】

【化25】



10

20

30

40

50

【 0 1 2 0 】

上記オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号明細書、特開平4-365049号公報などに記載のアンモニウム塩、米国特許第4,069,055号、同第4,069,056号の明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号の明細書、特開平2-150848号、特開平2-296514号の公報に記載のヨードニウム塩、欧州特許第370,693号、同第390,214号、同第233,567号、同第297,443号、同第297,442号、米国特許第4,933,377号、同第161,811号、同第410,201号、同第339,049号、同第4,760,013号、同第4,734,444号、同第2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同第3,604,580号、同第3,604,581号の明細書に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩などのオニウム塩などが挙げられる。

10

【 0 1 2 1 】

特に反応性、安定性の面から好適なものとして、上記オキシムエステル化合物またはオニウム塩（ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩もしくはスルホニウム塩）が挙げられる。

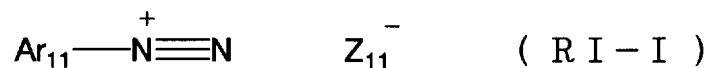
20

【 0 1 2 2 】

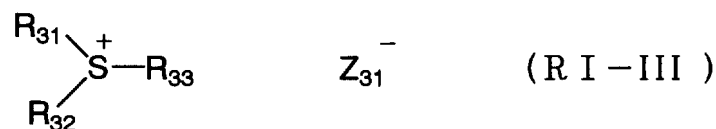
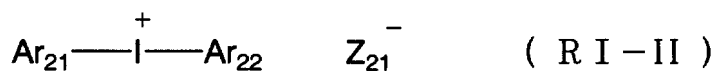
本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式(R I - I) ~ (R I - III)で表されるオニウム塩である。

【 0 1 2 3 】

【化 2 6】



30



40

【 0 1 2 4 】

式(R I - I)中、Ar₁₁は置換基を1~6個有していてもよい炭素数20以下のアリアル基を表し、好ましい置換基としては炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルケニル基、炭素数1~12のアルキニル基、炭素数1~12のアリアル基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数1~12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルキルアミノ基、炭素数1~12のジアルキルアミノ基、炭素数1~12のアルキルアミド基またはアリアルアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1~12のチオアルキル基、炭素数1~12のチオアリアル基が挙げられ

50

る。 Z_{11}^- は1価の陰イオンを表し、具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオンおよびスルフィン酸イオンが好ましい。

【0125】

式(RI-II)中、 Ar_{21} および Ar_{22} は、各々独立に置換基を1~6個有していてもよい炭素数20以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルケニル基、炭素数1~12のアルキニル基、炭素数1~12のアリール基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数1~12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルキルアミノ基、炭素数1~12のジアルキルアミノ基、炭素数1~12のアルキルアミド基またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1~12のチオアルキル基、炭素数1~12のチオアリール基が挙げられる。 Z_{21}^- は1価の陰イオンを表す。具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも、安定性、反応性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。

10

【0126】

式(RI-II I)中、 R_{31} 、 R_{32} および R_{33} は、各々独立に置換基を1~6個有していてもよい炭素数20以下のアリール基、アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基を表す。中でも反応性、安定性の面から好ましいのは、アリール基である。置換基としては、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルケニル基、炭素数1~12のアルキニル基、炭素数1~12のアリール基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数1~12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルキルアミノ基、炭素数1~12のジアルキルアミノ基、炭素数1~12のアルキルアミド基またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1~12のチオアルキル基、炭素数1~12のチオアリール基が挙げられる。 Z_{31}^- は1価の陰イオンを表す。具体例としては、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオン、カルボン酸イオンが挙げられる。中でも安定性、反応性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。より好ましいものとして特開2001-343742号公報記載のカルボン酸イオン、特に好ましいものとして特開2002-148790号公報記載のカルボン酸イオンが挙げられる。

20

30

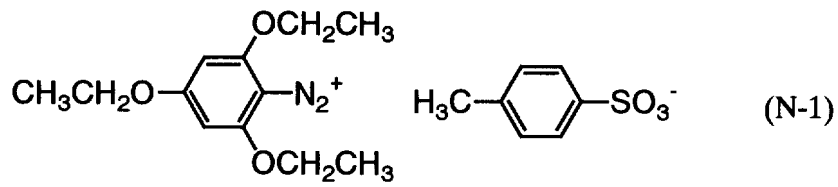
【0127】

以下に本発明に好適なオニウム塩化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されない。

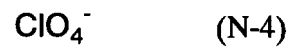
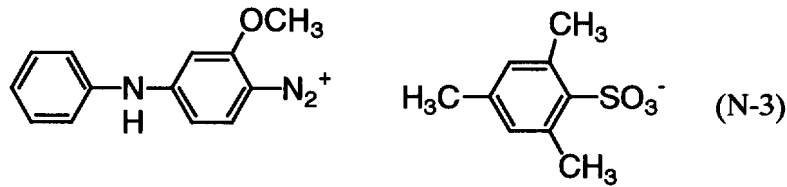
【0128】

40

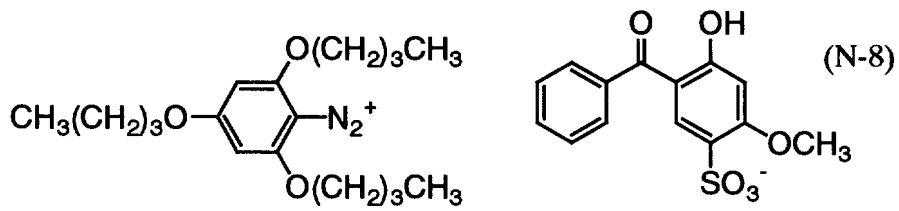
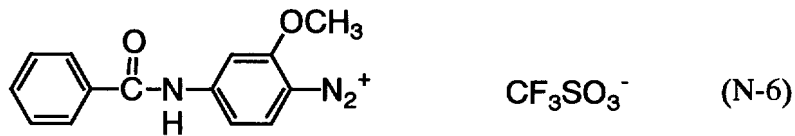
【化 2 7】



10



20

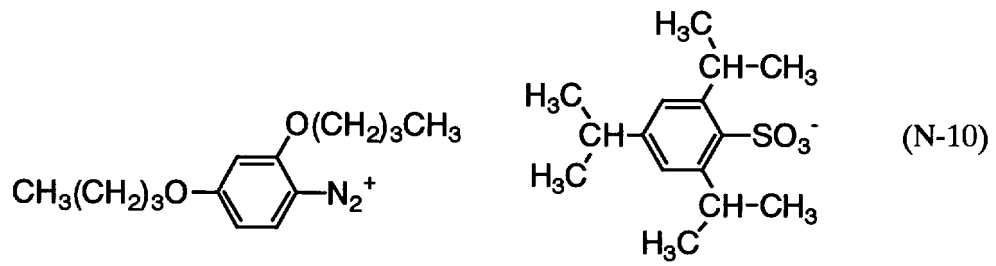


30

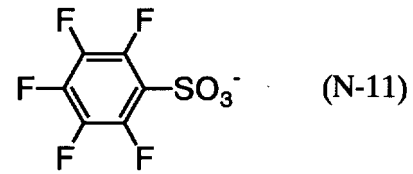
【 0 1 2 9】

40

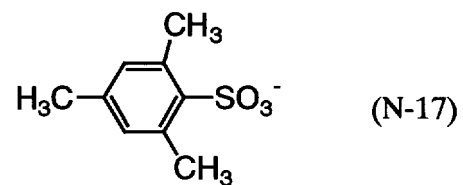
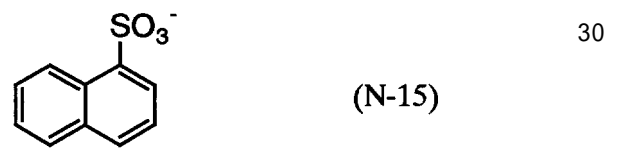
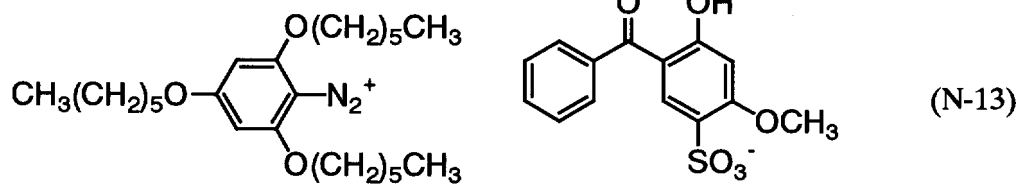
【化 2 8】



10



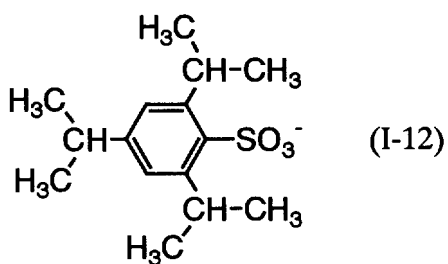
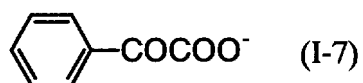
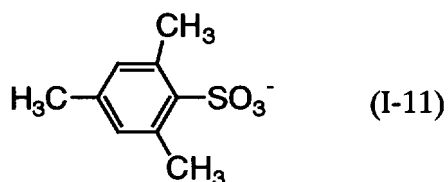
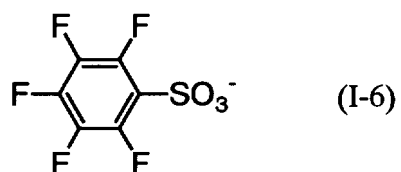
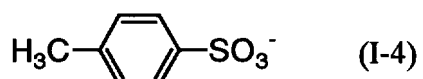
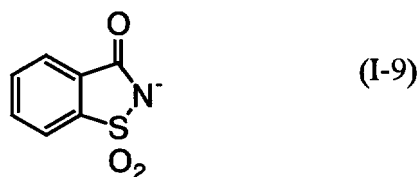
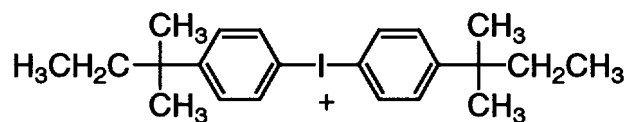
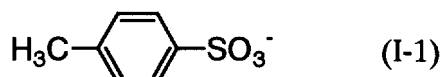
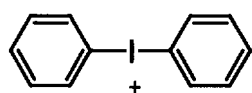
20



40

【 0 1 3 0 】

【化 2 9】



【 0 1 3 1】

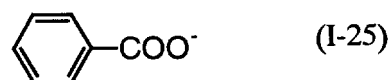
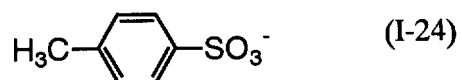
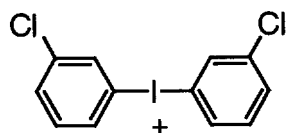
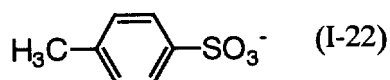
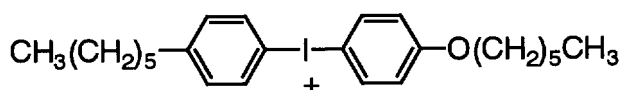
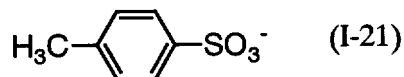
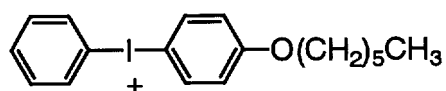
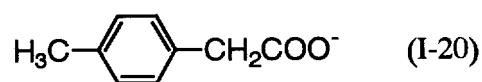
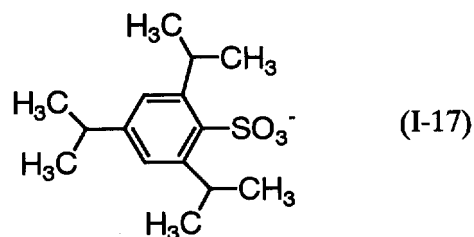
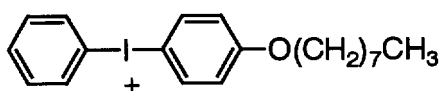
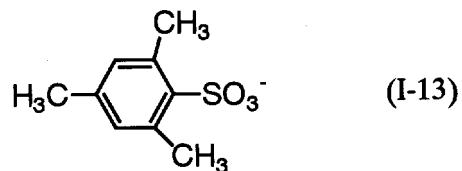
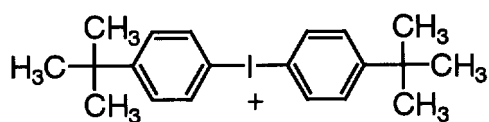
10

20

30

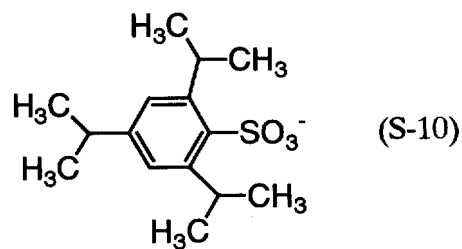
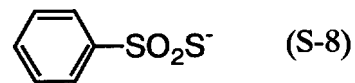
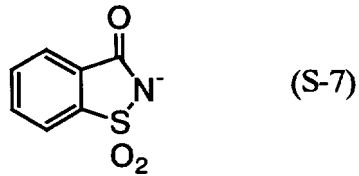
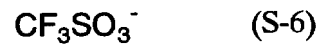
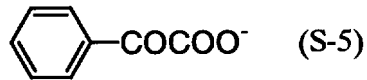
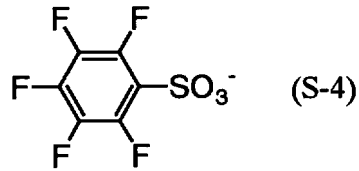
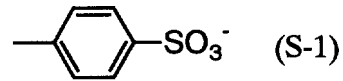
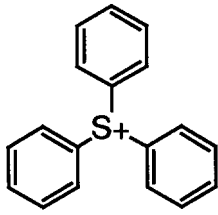
40

【化 3 0】



【 0 1 3 2】

【化 3 1】



【 0 1 3 3 】

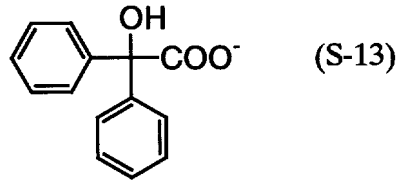
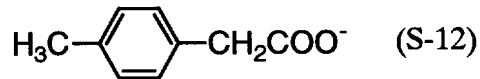
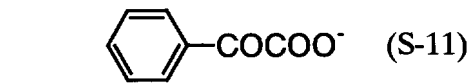
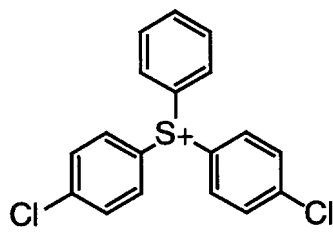
10

20

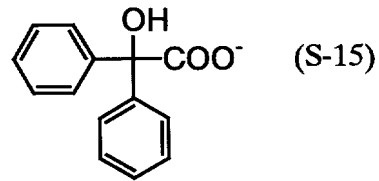
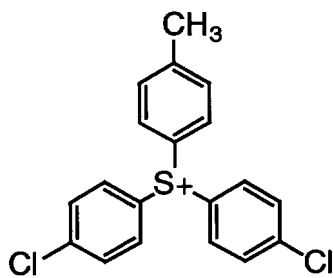
30

40

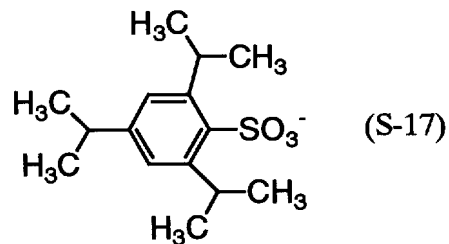
【化 3 2】



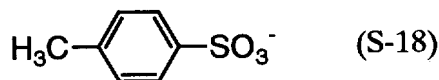
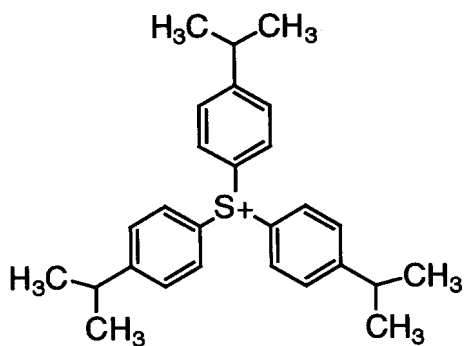
10



20



30



40

【 0 1 3 4】

これらの重合開始剤は、画像記録層を構成する全固形分に対して好ましくは0.1～50質量%、より好ましくは0.5～30質量%、特に好ましくは1～20質量%の割合で添加することができる。この範囲で、良好な感度と印刷時の非画像部の良好な汚れ難さが得られる。これらの重合開始剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、これらの重合開始剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設け

50

そこへ添加してもよい。

【0135】

ラジカル重合開始剤としては、なかでもオニウム塩が好適である。ラジカル発生剤として好適に用いることのできるオニウム塩の具体例としては、特開2001-133969号、特開2001-343742号、特開2002-148790号の公報に記載されたもの等を挙げることができる。

【0136】

<赤外線吸収剤>

赤外線を放射する光源を用いて画像様露光を行う平版印刷版原版の画像記録層には、前記の重合開始剤と組み合わせて赤外線吸収剤を用いることができる。赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有しており、この際発生した熱により、重合開始剤が熱分解し、ラジカルを発生する。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長760～1200nmに吸収極大を有する染料または顔料である。

10

【0137】

染料としては、市販の染料および例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)などの文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体などの染料が挙げられる。

【0138】

好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭60-78787号などの公報に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号などの公報に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号などの公報に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号などの公報に記載されているスクワリリウム色素、英国特許第434,875号明細書記載のシアニン染料などを挙げることができる。

20

【0139】

また、米国特許第5,156,938号明細書記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号明細書記載の置換されたアリアルベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報(米国特許第4,327,169号明細書)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号の公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩などや特公平5-13514号、同5-19702号公報に記載されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、染料として好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

30

40

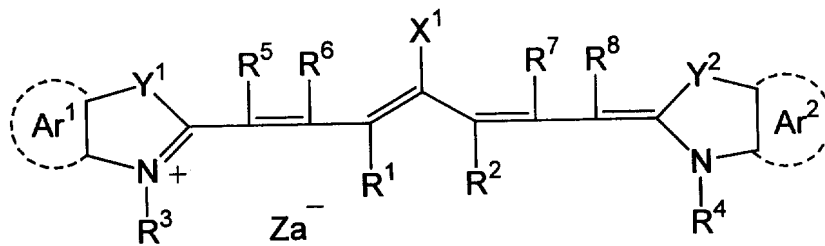
【0140】

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。さらに、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい一つの例として下記一般式(IV)で示されるシアニン色素が挙げられる。

【0141】

【化33】

一般式(IV)



10

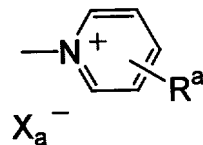
【0142】

一般式(IV)中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 X^2-L^1 または以下に示す基を表す。ここで、 X^2 は酸素原子、窒素原子、または硫黄原子を示し、 L^1 は、炭素原子数1~12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Seを示す。 Xa^- は後述する Za^- と同様に定義され、 R^a は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

20

【0143】

【化34】



30

【0144】

R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。記録層塗布液の保存安定性から、 R^1 および R^2 は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、更に、 R^1 と R^2 とは互いに結合し、5員環または6員環を形成していることが特に好ましい。

【0145】

Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 、 R^4 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 Za^- は、対アニオンを示す。ただし、一般式(IV)で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には Za^- は必要ない。好ましい

40

50

Za⁻は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアールスルホン酸イオンである。

【0146】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(IV)で示されるシアニン色素の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落番号[0017]から[0019]に記載されたものを挙げることができる。

また、特に好ましい他の例としてさらに、特開2002-278057号公報に記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げることができる。

【0147】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス(C.I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

【0148】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラックなどが使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0149】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネートなど)を顔料表面に結合させる方法などが考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)および「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0150】

顔料の粒径は0.01~10 μ mの範囲にあることが好ましく、0.05~1 μ mの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1~1 μ mの範囲にあることが好ましい。この範囲で、顔料分散物の画像記録層塗布液中での良好な安定性と画像記録層の良好な均一性が得られる。

【0151】

顔料を分散する方法としては、インキ製造やトナー製造などに用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスペーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダーなどが挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0152】

これらの赤外線吸収剤の画像記録層への添加は、重合反応を阻害する副作用を抑制するため、必要最小量とすることが好ましい。

【0153】

これらの赤外線吸収剤は、画像記録層の全固形分に対し好ましくは0.001~50質量%、より好ましくは0.005~30質量%、さらに好ましくは0.01~10質量%の割合で添加することができる。この範囲内で、画像記録層の均一性や膜強度に好ましくない影響を与えることなく、高感度を得られる。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 4 】

< 増感剤 >

本発明において、250～420nmの光を放射する光源を用いて画像様露光を行う平版印刷版原稿の画像記録層には、前記の重合開始剤と組み合わせて増感剤を用いることによりラジカル発生効率を高めることができる。

【 0 1 5 5 】

増感剤の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-プロモ-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9,10-アントラキノン、2-エチル-9,10-アントラキノン、2-t-ブチル-9,10-アントラキノン、2,6-ジクロロ-9,10-アントラキノン、キサントン、2-メチルキサントン、2-メトキシキサントン、チオキサントン、ベンジル、ジベンザルアセトン、p-(ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p-(ジメチルアミノ)フェニルp-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(またはミヒラーケトン)、p-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンズアントロンなどを挙げる事ができる。

10

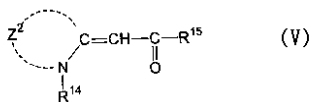
【 0 1 5 6 】

さらに、本発明における好ましい増感剤としては、特公昭51-48516号公報中に記載されている一般式(V)で表わされる化合物があげられる。

【 0 1 5 7 】

【 化 3 5 】

20



【 0 1 5 8 】

式中、R¹⁴はアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基など)、または置換アルキル基(例えば、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基など)を表わす。R¹⁵はアルキル基(例えば、メチル基、エチル基など)、またはアリール基(例えば、フェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、ナフチル基、チエニル基など)を表わす。

30

【 0 1 5 9 】

Z²は通常シアニン色素で用いられる窒素を含む複素環核を形成するのに必要な非金属原子群、例えばベンゾチアゾール類(ベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾールなど)、ナフトチアゾール類(1-ナフトチアゾール、2-ナフトチアゾールなど)、ベンゾセレナゾール類(ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、6-メトキシベンゾセレナゾールなど)、ナフトセレナゾール類(1-ナフトセレナゾール、2-ナフトセレナゾールなど)、ベンゾオキサゾール類(ベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾールなど)、ナフトオキサゾール類(1-ナフトオキサゾール、2-ナフトオキサゾールなど)を表わす。

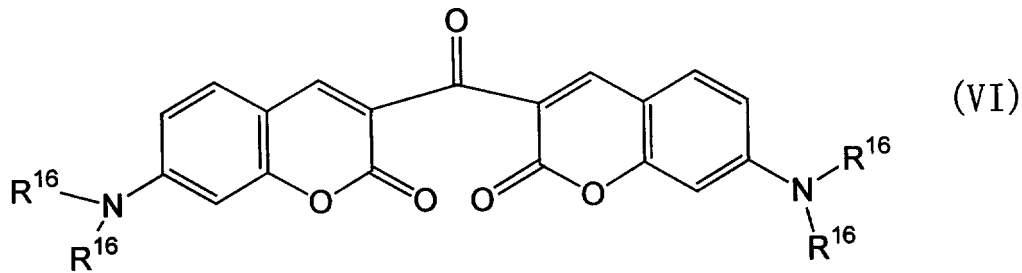
40

【 0 1 6 0 】

一般式(V)で表わされる化合物の具体例としては、これらZ²、R¹⁴およびR¹⁵を組み合わせた化学構造を有するものであり、多くのものが公知物質として存在する。従って、これらの公知のものから適宜選択して使用することができる。さらに、本発明における好ましい増感剤としては、特公平5-47095号公報に記載のメロシアニン色素、また下記一般式(VI)で示されるケトクマリン系化合物も挙げる事ができる。

【 0 1 6 1 】

【化 3 6】



10

【0162】

ここでR¹⁶はメチル基、エチル基等のアルキル基を表わす。

【0163】

増感剤としてはまた、特開2000-147763号公報に記載のメロシアニン系色素も使用できる。

【0164】

これら増感剤は、画像記録層を構成する全固形分に対し0.1~50質量%が好ましく、より好ましくは0.5~30質量%、特に好ましくは0.8~20質量%の割合で添加することができる。

20

【0165】

<その他の画像記録層成分>

本発明のラジカル重合系画像記録層には、さらに、バインダーポリマー、界面活性剤、着色剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機微粒子、低分子親水性化合物などの添加剤を、必要に応じて含有させることができる。以下、それらについて説明する。

【0166】

<バインダーポリマー>

本発明の画像記録層には、バインダーポリマーを含有させることができる。本発明に用いることができるバインダーポリマーは、従来公知のものを制限なく使用でき、皮膜性を有する線状有機ポリマーが好ましい。このようなバインダーポリマーの例としては、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ノボラック型フェノール系樹脂、ポリエステル樹脂、合成ゴム、天然ゴムが挙げられる。

30

【0167】

バインダーポリマーは、画像部の皮膜強度を向上するために、架橋性を有していることが好ましい。バインダーポリマーに架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を高分子の主鎖中又は側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよい。

【0168】

分子の主鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、ポリ-1,4-ブタジエン、ポリ-1,4-イソプレン等が挙げられる。

40

分子の側鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、アクリル酸又はメタクリル酸のエステル又はアミドのポリマーであって、エステル又はアミドの残基(-COOR又はCONHRのR)がエチレン性不飽和結合を有するポリマーを挙げることができる。

【0169】

エチレン性不飽和結合を有する残基(上記R)の例としては、-(CH₂)_nCR¹=CR²R³、-(CH₂O)_nCH₂CR¹=CR²R³、-(CH₂CH₂O)_nCH₂CR¹=CR²R³、-(CH₂)_nNH-CO-O-CH₂CR¹=CR²R³、-(CH₂)_n-O-CO-CR¹=CR²R³及び(CH₂CH₂O)₂-X(式中、R

50

$R^1 \sim R^3$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、アリール基、アルコキシ基もしくはアリールオキシ基を表し、 R^1 と R^2 又は R^3 とは互いに結合して環を形成してもよい。 n は、1 ~ 10 の整数を表す。 X は、ジシクロペンタジエニル残基を表す。) を挙げることができる。

【0170】

エステル残基の具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (特公平7-21633号公報に記載されている。)、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 及び $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{X}$ (式中、 X はジシクロペンタジエニル残基を表す。) が挙げられる。

10

アミド残基の具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Y}$ (式中、 Y はシクロヘキセン残基を表す。)、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ が挙げられる。

【0171】

架橋性を有するバインダーポリマーは、例えば、その架橋性官能基にフリーラジカル(重合開始ラジカル又は重合性化合物の重合過程の生長ラジカル)が付加し、ポリマー間で直接に又は重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。又は、ポリマー中の原子(例えば、官能性架橋基に隣接する炭素原子上の水素原子)がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。

20

【0172】

バインダーポリマー中の架橋性基の含有量(ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量)は、バインダーポリマー 1 g 当たり、好ましくは 0.1 ~ 10.0 mmol、より好ましくは 1.0 ~ 7.0 mmol、最も好ましくは 2.0 ~ 5.5 mmol である。この範囲で、良好な感度と良好な保存安定性が得られる。

【0173】

また、機上現像性向上の観点から、バインダーポリマーは、インキ及び/又湿し水に対する溶解性又は分散性が高いことが好ましい。

インキに対する溶解性又は分散性を向上させるためには、バインダーポリマーは、親油的な方が好ましく、湿し水に対する溶解性又は分散性を向上させるためには、バインダーポリマーは、親水的な方が好ましい。このため、本発明においては、親油性バインダーポリマーと親水性バインダーポリマーを併用することも有効である。

30

【0174】

親水性バインダーポリマーとしては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボキシレート基、ヒドロキシエチル基、ポリオキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ポリオキシプロピル基、アミノ基、アミノエチル基、アミノプロピル基、アンモニウム基、アミド基、カルボキシメチル基、スルホン酸基、リン酸基等の親水性基を有するものが好適に挙げられる。

【0175】

具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、デンプン誘導体、ソヤガム、カルボキシメチルセルロース及びそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニル-マレイン酸コポリマー類、スチレン-マレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類及びそれらの塩、ポリメタクリル酸類及びそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、加水分解度が 60 モル%以上、好ましくは 80 モル%以上である加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリ

40

50

ビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー、アルコール可溶性ナイロン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンとのポリエーテル、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸のホモポリマー及びコポリマー、2-メタクロイルオキシエチルホスホン酸のホモポリマー及びコポリマー等が挙げられる。

【0176】

バインダーポリマーは、重量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万~30万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が1000以上であるのが好ましく、2000~25万であるのがより好ましい。多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は、1.1~10であるのが好ましい。

10

【0177】

バインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマーのいずれでもよいが、ランダムポリマーがより好ましい。また、バインダーポリマーは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

【0178】

バインダーポリマーの含有量は、画像記録層の全固形分に対して、5~90質量%であるのが好ましく、5~80質量%であるのがより好ましく、10~70質量%であるのがさらに好ましい。この範囲で、良好な画像部の強度と画像形成性が得られる。また、重合性化合物とバインダーポリマーは、質量比で0.5/1~4/1となる量で用いるのが好ましい。

20

【0179】

<界面活性剤>

本発明において、画像記録層には、印刷開始時の機上現像性を促進させるため、及び、塗布面状を向上させるために界面活性剤を用いるのが好ましい。界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。界面活性剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0180】

本発明に用いられるノニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N,N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミノキシド、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体が挙げられる。

30

40

【0181】

本発明に用いられるアニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム塩、N-アルキルスルホコハク酸モノアミドナトリウム塩、石油スルホン酸

50

塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン/無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン/無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類が挙げられる。

【0182】

本発明に用いられるカチオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体が挙げられる。

10

本発明に用いられる両性界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミタゾリン類が挙げられる。

【0183】

なお、上記界面活性剤の中で、「ポリオキシエチレン」とあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等の「ポリオキシアルキレン」に読み替えることもでき、本発明においては、それらの界面活性剤も用いることができる。

【0184】

20

更に好ましい界面活性剤としては、分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系界面活性剤が挙げられる。このようなフッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル等のアニオン型；パーフルオロアルキルベタイン等の両性型；パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン型；パーフルオロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基及び親水性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基及び親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基及び親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基及び親油性基を含有するウレタン等のノニオン型が挙げられる。また、特開昭62-170950号、同62-226143号及び同60-168144号の各公報に記載されているフッ素系界面活性剤も好適に挙げられる。

30

【0185】

界面活性剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

界面活性剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、0.001~10質量%であるのが好ましく、0.01~7質量%であるのがより好ましい。

【0186】

<補助的な発色剤および顕色剤>

本発明の画像記録層には、前記のスピロピランおよび/またはスピロオキサジン系に加えて、補助的な発色剤および顕色剤系を含有させることができる。

【0187】

40

かかる発色剤としては、(i)トリアリールメタン系、(ii)ジフェニルメタン系、(iii)キサントゲン系、(iv)チアジン系の化合物 および(v)ロイコ染料が挙げられる。

具体例としては、クリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-クロロ-7-(エトキシエチルアミノ)-フルオラン、3-(N,N,N-トリエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-7-クロロ-7-o-クロロフルオラン、2-(N-フェニル-N-メチルアミノ)-6-(N-p-トルリル-N-エチル)アミノ-フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、3,6-ジメトキシフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)-フルオラン、3-(N-

50

シクロヘキシル - N - メチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - キシリジノフルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - クロロフルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 6 - メトキシ - 7 - アミノフルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 7 - (4 - クロロアニリノ)フルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 7 - クロロフルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 7 - ベンジルアミノフルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 7, 8 - ベンゾフロオラン、3 - (N, N - ジブチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N, N - ジブチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - キシリジノフルオラン、3 - ピペリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ピロリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3, 3 - ビス(1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル)フタリド、3, 3 - ビス(1 - n - ブチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル)フタリド、3, 3 - ビス(p - ジメチルアミノフェニル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、3 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - エトキシフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - ザフタリド、3 - (4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル)フタリド、などが挙げられる。これらは、単独または混合して用いられる。

【0188】

また、ロイコ染料としては、米国特許第3, 445, 234号明細書に記載のロイコ染料を挙げることができる。すなわち、アミノトリアリールメタン類、アミノキサンテン類、アミノチオキサンテン類、アミノ - 9, 10 - ジヒドロアクリジン類、アミノフェノキサジン類、アミノフェノチアジン類、アミノジヒドロフェナジン類、アミノジフェニルメタン類、ロイコインダミン類、アミノヒドロシナミック酸(シアノエタン、ロイコメチン類)、ヒドラジン類、ロイコインジゴイド染料、アミノ - 2, 3 - ジヒドロアントラキノン類、テトラハロ - p, p' - ビフェノール類、2 - (p - ヒドロキシフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾール類、フェネチルアニリン類を挙げることができる。

【0189】

顕色剤としては、フェノール系化合物、有機酸またはその金属塩、オキシ安息香酸エステル、酸性白土等が用いられる。

フェノール系化合物の具体例としては、4, 4' - イソプロピリデン - ジフェノール(ビスフェノールA)、p - tert - ブチルフェノール、2, 4 - ジニトロフェノール、3, 4 - ジクロロフェノール、4, 4' - メチレン - ビス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)、p - フェニルフェノール、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - エチルヘキサン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2' - メチレンビス(tert - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス(フェニル - p - クレゾール)チオジフェノール4, 4' - チオビス(6 - tert - ブチル - m - クレゾール)、スルホニルジフェノールのほか、p - tert - ブチルフェノール - ホルマリン縮合物、p - フェニルフェノール - ホルマリン縮合物等が挙げられる。

有機酸またはその金属塩としては、フタル酸、無水フタル酸、マレイン酸、安息香酸、没食子酸、o - トルイル酸、p - トルイル酸、サリチル酸、3 - tert - ブチルサリチル酸、3, 5 - ジ - 3 - tert - ブチルサリチル酸、5 - - メチルベンジルサリチル酸、3, 5 - ビス(- メチルベンジル)サリチル酸、3 - tert - オクチルサリチル酸およびその亜鉛塩、鉛塩、アルミニウム塩、マグネシウム塩、ニッケル塩等が挙げられる。特に、サリチル酸誘導体および亜鉛塩、またはアルミニウム塩は、顕色能が優れている。

オキシ安息香酸エステルとしては、p - オキシ安息香酸エチル、p - オキシ安息香酸ブチル、p - オキシ安息香酸ヘプチル、p - オキシ安息香酸ベンジル等が挙げられる。

【0190】

上記の発色剤および顕色剤を画像記録層に含有させる方法としては、これらを適当な溶

10

20

30

40

50

媒に溶解してまたは固体分散化して塗布する方法、または後述のようにマイクロカプセルに内包させて画像記録層に含有させる方法がある。固体分散化やマイクロカプセル内包は、焼き出し系と印刷画像形成反応系と分離することによってお互いの反応を阻害することが避けられるため、好ましい。上記の発色剤および顕色剤は、画像記録層の他にオーバーコート層や下塗り層に含有させることもできる。

【0191】

上記発色剤の平版印刷版原版単位面積あたりの添加量は、 $0.001 \sim 1 \text{ g/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $0.005 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ 、最も好ましくは $0.01 \sim 0.3 \text{ g/m}^2$ である。また、顕色剤の平版印刷版原版単位面積あたりの添加量は、 $0.001 \sim 1 \text{ g/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $0.005 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ 、最も好ましくは $0.01 \sim 0.3 \text{ g/m}^2$ である。

10

【0192】

<着色剤>

本発明では、更に必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。

20

【0193】

これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別をつけやすくするために、補助的に添加される場合がある。好適な添加量は、画像記録材料全固形分に対し、 $0.01 \sim 10$ 質量%の割合である。

【0194】

<重合禁止剤>

本発明の画像記録層には、画像記録層の製造中又は保存中において、ラジカル重合性化合物の不要な熱重合を防止するために、少量の熱重合防止剤を添加するのが好ましい。

熱重合防止剤としては、例えば、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩が好適に挙げられる。

熱重合防止剤の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、約 $0.01 \sim$ 約5質量%であるのが好ましい。

30

【0195】

<高級脂肪酸誘導体等>

本発明の画像記録層には、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で画像記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、約 $0.1 \sim$ 約10質量%であるのが好ましい。

40

【0196】

<可塑剤>

本発明の画像記録層は、機上現像性を向上させるために、可塑剤を含有してもよい。

可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、オクチルカプリルフタレート、

50

ジシクロヘキシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジアリルフタレート等のフタル酸エステル類；ジメチルグリコールフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカプリル酸エステル等のグリコールエステル類；トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類；ジイソブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマレエート等の脂肪族二塩基酸エステル類；ポリグリシジルメタクリレート、クエン酸トリエチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチル等が好適に挙げられる。

可塑剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、約30質量%以下であるのが好ましい。

10

【0197】

<低分子親水性化合物>

本発明の画像記録層は、機上現像性向上のため、親水性低分子化合物を含有しても良い。親水性低分子化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類及びそのエーテル又はエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンモノエタノールアミン等の有機アミン類及びその塩、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類及びその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類及びその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類及びその塩等が上げられる。

20

【0198】

<重合系画像記録層の形成>

本発明においては、上記の画像記録層構成成分を画像記録層に含有させる方法として、いくつかの態様を用いることができる。一つは、例えば、特開2002-287334号公報に記載のごとく、該構成成分を適当な溶媒に溶解して塗布する態様であり、もう一つは、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、画像記録層の構成成分をマイクロカプセルに内包させて画像記録層に含有させる態様（マイクロカプセル型画像記録層）である。さらに、マイクロカプセル型画像記録層において、該構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。マイクロカプセル型画像記録層においては、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性構成成分をマイクロカプセル外に含有させることがより好ましい態様である。

30

画像記録層の構成成分のうち、赤外線吸収剤、ラジカル開始剤及びラジカルによって色の変化を生じる化合物をマイクロカプセル化することは、焼き出し画像形成反応系と印刷画像形成反応系とを分離することによってお互いの反応を阻害することが避けられるため、良好な焼き出し画像と良好な耐刷性を得るのにより好ましい態様である。

また、より良好な機上現像性を得るには、マイクロカプセル型画像記録層であることが好ましい。

【0199】

上記の画像記録層構成成分をマイクロカプセル化する方法としては、公知の方法が適用できる。例えばマイクロカプセルの製造方法としては、米国特許第2800457号、同第2800458号明細書にみられるコアセルベーションを利用した方法、米国特許第3287154号の各明細書、特公昭38-19574号、同42-446号の各公報にみられる界面重合法による方法、米国特許第3418250号、同第3660304号明細書にみられるポリマーの析出による方法、米国特許第3796669号明細書に見られるイソシアナートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第3914511号明細書に見られるイソシアナート壁材料を用いる方法、米国特許第4001140号、同第4087376号、同第4089802号の各明細書にみられる尿素ホルムアルデヒド系又は尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第40254

40

50

45号明細書にみられるメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材を用いる方法、特公昭36-9163号、同51-9079号の各公報にみられるモノマー重合による *in situ* 法、英国特許第930422号、米国特許第3111407号明細書にみられるスプレードライニング法、英国特許第952807号、同第967074号の各明細書にみられる電解分散冷却法などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0200】

本発明に用いられる好ましいマイクロカプセル壁は、3次元架橋を有し、溶剤によって膨潤する性質を有するものである。このような観点から、マイクロカプセルの壁材は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、及びこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレア及びポリウレタンが好ましい。また、マイクロカプセル壁に、前記バインダーポリマー導入可能なエチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を有する化合物を導入しても良い。

10

【0201】

上記のマイクロカプセルの平均粒径は、 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましい。 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.10 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が特に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

【0202】

本発明の画像記録層は、必要な上記各成分を溶剤に分散、又は溶かして塗布液を調製し、塗布される。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独又は混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1~50質量%である。

20

本発明の画像記録層は、同一又は異なる上記各成分を同一又は異なる溶剤に分散、又は溶かした塗布液を複数調製し、複数回の塗布、乾燥を繰り返して形成することも可能である。

30

【0203】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、一般的に $0.3 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。この範囲で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。

【0204】

(B) 疎水化前駆体系の画像形成要素

< 疎水化前駆体 >

40

本発明において疎水化前駆体とは、熱が加えられたときに親水性の画像記録層を疎水性に変換できる微粒子である。この微粒子としては、熱可塑性ポリマー微粒子及び熱反応性ポリマー微粒子から選ばれる少なくとも一つの微粒子であることが好ましい。また、熱反応性基を有する化合物を内包したマイクロカプセルであってもよい。

【0205】

本発明の画像記録層に用いられる熱可塑性ポリマー微粒子としては、1992年1月のResearch Disclosure No. 33303、特開平9-123387号公報、同9-131850号公報、同9-171249号公報、同9-171250号公報及びEP931647号公報などに記載の熱可塑性ポリマー微粒子を好適なものとして挙げることができる。かかるポリマー微粒子を構成するポリマーの具体例としては、エチレン、スチレン、塩化

50

ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾールなどのモノマーのホモポリマーもしくはコポリマー又はそれらの混合物を挙げることができる。その中で、より好適なものとして、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルを挙げることができる。

【0206】

本発明に用いられる熱可塑性ポリマー微粒子の平均粒径は0.01~2.0 μmが好ましい。このような熱可塑性ポリマー微粒子の合成方法としては、乳化重合法、懸濁重合法の他に、これら化合物を非水溶性の有機溶剤に溶解し、これを分散剤が入った水溶液と混合乳化し、さらに熱をかけて、有機溶剤を飛ばしながら微粒子状に固化させる方法（溶解分散法）がある。

10

【0207】

本発明に用いられる熱反応性ポリマー微粒子としては、熱硬化性ポリマー微粒子及び熱反応性基を有するポリマー微粒子が挙げられる。

【0208】

上記熱硬化性ポリマーとしては、フェノール骨格を有する樹脂、尿素系樹脂（例えば、尿素又はメトキシメチル化尿素など尿素誘導体をホルムアルデヒドなどのアルデヒド類により樹脂化したもの）、メラミン系樹脂（例えば、メラミン又はその誘導体をホルムアルデヒドなどのアルデヒド類により樹脂化したもの）、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。中でも、特に好ましいのは、フェノール骨格を有する樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂及びエポキシ樹脂である。

20

【0209】

好適なフェノール骨格を有する樹脂としては、例えば、フェノール、クレゾールなどをホルムアルデヒドなどのアルデヒド類により樹脂化したフェノール樹脂、ヒドロキシスチレン樹脂、及びN-(p-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、p-ヒドロキシフェニルメタクリレートなどのフェノール骨格を有するメタクリルアミドもしくはアクリルアミド又はメタクリレートもしくはアクリレートの重合体又は共重合体を挙げることができる。

【0210】

本発明に用いられる熱硬化性ポリマー微粒子の平均粒径は0.01~2.0 μmが好ましい。このような熱硬化性ポリマー微粒子は、溶解分散法で容易に得られるが、熱硬化性ポリマーを合成する際に微粒子化してもよい。しかし、これらの方法に限らない。

30

【0211】

本発明に用いる熱反応性基を有するポリマー微粒子の熱反応性基としては、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でも良いが、ラジカル重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）、カチオン重合性基（例えば、ビニル基、ビニルオキシ基など）、付加反応を行うイソシアナート基又はそのブロック体、エポキシ基、ビニルオキシ基及びこれらの反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基など）、縮合反応を行うカルボキシル基及び反応相手であるヒドロキシル基又はアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物及び反応相手であるアミノ基又はヒドロキシル基などを好適なものとして挙げることができる。

40

【0212】

これらの官能基のポリマー微粒子への導入は、重合時に行ってもよいし、重合後に高分子反応を利用して行ってもよい。

【0213】

重合時に導入する場合は、上記の官能基を有するモノマーを乳化重合又は懸濁重合することが好ましい。上記の官能基を有するモノマーの具体例として、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ビニルメタクリレート、ビニルアクリレート、2-(ビニルオキシ)エチルメタクリレート、p-ビニルオキシスチレン、p-{2-(ビニルオキシ)エチル}スチレン、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、2-イソシアナ

50

ートエチルメタクリレート又はそのアルコールなどによるブロックイソシアナート、2-イソシアナートエチルアクリレート又はそのアルコールなどによるブロックイソシアナート、2-アミノエチルメタクリレート、2-アミノエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、2官能アクリレート、2官能メタクリレートなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0214】

本発明では、これらのモノマーと、これらのモノマーと共重合可能な、熱反応性基をもたないモノマーとの共重合体も用いることができる。熱反応性基をもたない共重合モノマーとしては、例えば、スチレン、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどを挙げることができるが、熱反応性基をもたないモノマーであれば、これらに限定されない。

10

【0215】

熱反応性基の導入を重合後に行う場合に用いる高分子反応としては、例えば、国際公開第96/34316号パンフレットに記載されている高分子反応を挙げることができる。

【0216】

上記熱反応性基を有するポリマー微粒子の中で、ポリマー微粒子同志が熱により合体するものが好ましく、その表面は親水性で水に分散するものが特に好ましい。ポリマー微粒子のみを塗布し、凝固温度よりも低い温度で乾燥して作製した皮膜の接触角（空中水滴）が、凝固温度より高い温度で乾燥して作製した皮膜の接触角（空中水滴）よりも低くなるのが好ましい。このようにポリマー微粒子表面を親水性にするには、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールなどの親水性ポリマーもしくはオリゴマー又は親水性低分子化合物をポリマー微粒子表面に吸着させてやればよい。しかし、表面親水化の方法は、これに限定されない。

20

【0217】

これらの熱反応性基を有するポリマー微粒子の凝固温度は、70 以上が好ましいが、経時安定性を考えると100 以上がさらに好ましい。ポリマー微粒子の平均粒径は、0.01~2.0 μmが好ましいが、その中でも0.05~2.0 μmがさらに好ましく、特に0.1~1.0 μmが最適である。この範囲内で良好な解像度及び経時安定性が得られる。

30

【0218】

本発明に用いられる熱反応性基を有する化合物を内包するマイクロカプセルにおける熱反応性基としては、前記の熱反応性基を有するポリマー微粒子に用いられるものと同じ熱反応性基を好適なものとして挙げることができる。

【0219】

マイクロカプセルに内包する熱反応性基を有する化合物としては、前記の重合性化合物と同じ化合物が好適に用いられる。

【0220】

重合性化合物の他に、エポキシ基を有する化合物も好適なものとして挙げられる。エポキシ基を有する化合物としては、2個以上エポキシ基を有する化合物が好ましく、多価アルコールや多価フェノールなどとエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテル化合物又はそのプレポリマー、更に、アクリル酸グリシジル又はメタクリ酸グリシジルの重合体もしくは共重合体等を挙げることができる。

40

【0221】

具体例としては、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、レスルシノールジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル又はエピクロロヒ

50

ドリン重付加物、ハロゲン化ビスフェノールAのジグリシジルエーテル又はエピクロロヒドリン重付加物、ピフェニル型ビスフェノールのジグリシジルエーテル又はエピクロロヒドリン重付加物、ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物等、更に、メタクリ酸メチル/メタクリ酸グリシジル共重合体、メタクリ酸エチル/メタクリ酸グリシジル共重合体等が挙げられる。

【0222】

上記化合物の市販品としては、例えば、ジャパンエポキシレジン(株)製のエピコート1001(分子量約900、エポキシ当量450~500)、エピコート1002(分子量約1600、エポキシ当量600~700)、エピコート1004(約1060、エポキシ当量875~975)、エピコート1007(分子量約2900、エポキシ当量2000)、エピコート1009(分子量約3750、エポキシ当量3000)、エピコート1010(分子量約5500、エポキシ当量4000)、エピコート1100L(エポキシ当量4000)、エピコートYX31575(エポキシ当量1200)、住友化学(株)製のスミエポキシESC N-195XHN、ESC N-195XL、ESC N-195XF等を挙げることができる。

10

【0223】

本発明に好適なイソシアナート化合物としては、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナート、シクロヘキサンフェニレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、シクロヘキシルジイソシアナート、又は、これらをアルコールもしくはアミンでブロックした化合物を挙げることができる。

20

【0224】

本発明に好適なアミン化合物としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、ポリエチレンジアミンなどが挙げられる。

【0225】

本発明に好適なヒドロキシル基を有する化合物としては、末端メチロール基を有する化合物、ペンタエリスリトールなどの多価アルコール、ビスフェノール・ポリフェノール類などを挙げることができる。

30

【0226】

本発明に好適なカルボキシル基を有する化合物としては、ピロメリット酸、トリメリット酸、フタル酸などの芳香族多価カルボン酸、アジピン酸などの脂肪族多価カルボン酸などが挙げられる。本発明に好適な酸無水物としては、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物などが挙げられる。

【0227】

上記の熱反応性基を有する化合物のマイクロカプセル化は、重合系画像記録層の説明に記載した公知の方法で行うことができる。

【0228】

<その他の画像記録層成分>

40

本発明の画像記録層には、機上現像性や画像記録層自体の皮膜強度向上のため親水性樹脂を含有させることができる。親水性樹脂としては、例えばヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、アミド基などの親水基を有するものが好ましい。また、親水性樹脂は、疎水化前駆体の有する熱反応性基と反応し架橋することによって画像強度が高まり、高耐刷化されるので、熱反応性基と反応する基を有することが好ましい。例えば、疎水化前駆体がビニルオキシ基又はエポキシ基を有する場合は、親水性樹脂としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基などを有するものが好ましい。中でも、ヒドロキシル基又はカルボキシル基を有する親水性樹脂が好ましい。

【0229】

50

親水性樹脂の具体例として、前記バインダーポリマー中に親水性バインダーポリマーとして記載したポリマーが挙げられる。親水性樹脂の画像記録層への添加量は、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

【0230】

また、上記親水性樹脂は印刷機上で未露光部が機上現像できる程度に架橋して用いてもよい。架橋剤としては、グリオキザール、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂などのアルデヒド類、N-メチロール尿素やN-メチロールメラミン、メチロール化ポリアミド樹脂などのメチロール化合物、ジビニルスルホンやビス(2-ヒドロキシエチルスルホン酸)などの活性ビニル化合物、エピクロロヒドリンやポリエチレングリコ-ルジグリシジルエーテル、ポリアミド、ポリアミン、エピクロロヒドリン付加物、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂などのエポキシ化合物、モノクロル酢酸エステルやチオグリコール酸エステルなどのエステル化合物、ポリアクリル酸やメチルビニルエーテル/マレイン酸共重合体などのポリカルボン酸類、ホウ酸、チタニルスルフェート、Cu、Al、Sn、V、Cr塩などの無機系架橋剤、変性ポリアミドポリイミド樹脂などが挙げられる。その他、塩化アンモニウム、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤等の架橋触媒を併用できる。

10

【0231】

本発明の画像記録層は、前記熱反応基の反応を開始又は促進する反応促進剤を含有することができる。かかる反応促進剤としては、前記の重合開始剤を好適なものとして挙げる

20

【0232】

上記反応促進剤は2種以上を組み合わせて用いることもできる。また、反応促進剤の画像記録層への添加は、画像記録層塗布液への直接添加でも、ポリマー微粒子中に含有させた形での添加でもよい。画像記録層中の反応促進剤の含有量は、画像記録層全固形分の0.01~20質量%が好ましく、より好ましくは0.1~10質量%である。この範囲内で、機上現像性を損なわず、良好な反応開始又は促進効果が得られる。

【0233】

本発明の疎水化前駆体系の画像記録層には、耐刷力を一層向上させるために多官能モノマーを画像記録層マトリックス中に添加することができる。この多官能モノマーとしては、重合性化合物として例示したものをを用いることができる。なかでも好ましいモノマーとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどを挙げることができる。

30

【0234】

また、本発明の疎水化前駆体系の画像記録層には、前記重合系画像記録層の<その他の画像記録層成分>に記載の界面活性剤、着色剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑性剤、無機微粒子、低分子親水性化合物などの添加剤を、必要に応じて含有させることができる。

【0235】

<疎水化前駆体系の画像記録層の形成>

本発明の疎水化前駆体系の画像記録層は、前記ラジカル重合系画像記録層の場合と同様に、必要な上記各成分を溶剤に分散又は溶解した塗布液を調製し、支持体上に塗布、乾燥して形成される。

40

【0236】

塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、一般的に0.5~5.0g/m²が好ましい。

【0237】

上記疎水化前駆体系の画像記録層を用いると、機上現像可能な平版印刷版原版を容易に作ることができる。

一方、上記疎水化前駆体系の画像記録層を未露光でも十分な耐刷力のある「架橋構造を有する親水性層」にすることによって、本発明の平版印刷版原版を無処理(無現像)型の

50

平版印刷版原版に適用することができる。

【0238】

かかる架橋構造を有する親水性層としては、架橋構造を形成してなる親水性樹脂、及び、ゾル-ゲル変換によって形成される無機親水性結着樹脂のうちの少なくとも1種を含むことが好ましい態様である。これらのうち、まず、親水性樹脂について説明する。この親水性樹脂を添加することにより、エマルジョンインク中の親水成分との親和性が良好となり、且つ、画像記録層自体の皮膜強度も向上するという利点をも有する。親水性樹脂としては、例えばヒドロキシル、カルボキシル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、アミノ、アミノエチル、アミノプロピル、カルボキシメチルなどの親水基を有するものが好ましい。

10

【0239】

親水性樹脂の具体例としては、前記バインダーポリマー中に親水性バインダーポリマーとして記載したポリマーが挙げられる。これらのバインダーポリマーを架橋して用いることによって架橋構造を有する親水性層が得られる。架橋構造を形成するために用いる架橋剤としては、前記したものが用いられる。

【0240】

また、無処理（無現像）型の画像記録層の好ましい態様として、ゾル-ゲル変換によって形成される無機親水性結着樹脂を含有させるものを挙げるることができる。好適なゾル-ゲル変換系結着樹脂は、多価元素から出ている結合基が酸素原子を介して網目状構造、即ち、三次元架橋構造を形成し、同時に多価金属は未結合の水酸基やアルコキシ基も有して、これらが混在した樹脂状構造となっている高分子体であって、アルコキシ基や水酸基が多い段階ではゾル状態であり、脱水縮合が進行するに伴って網目状の樹脂構造が強固となる。ゾル-ゲル変換を行う水酸基やアルコキシ基を有する化合物の多価結合元素は、アルミニウム、珪素、チタン及びジルコニウムなどであり、これらはいずれも本発明に用いることができる。中でも、より好ましいのは珪素を用いたゾル-ゲル変換系であり、特に好ましいのはゾル-ゲル変換が可能な、少なくとも一つのシラノール基を有するシラン化合物を含んだ系である。以下に、珪素を用いたゾル-ゲル変換系について説明するが、アルミニウム、チタン、ジルコニウムを用いたゾル-ゲル変換系は、下記説明の珪素をそれぞれの元素に置き換えて実施することができる。

20

【0241】

ゾル-ゲル変換系結着樹脂は、好ましくはシロキサン結合及びシラノール基を有する樹脂であり、本発明の画像記録層には、少なくとも一つのシラノール基を有する化合物を含んだゾル系である塗布液を用い、塗布乾燥過程でシラノール基の縮合が進んでゲル化し、シロキサン骨格の構造が形成されるプロセスによって含有させられる。

30

【0242】

また、ゾル-ゲル変換系結着樹脂を含む画像記録層は、膜強度、膜の柔軟性など、物理的性能の向上や塗布性の改良などを目的として、前記親水性樹脂や架橋剤と併用することも可能である。

【0243】

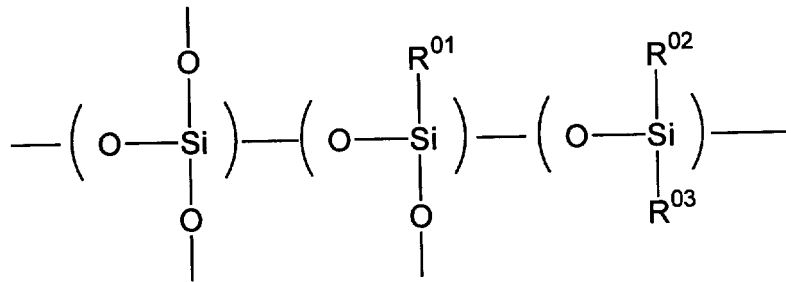
ゲル構造を形成するシロキサン樹脂は、下記一般式(VII)で、又少なくとも一つのシラノール基を有するシラン化合物は、下記一般式(VIII)で示される。又、画像記録層に添加される物質系は、必ずしも一般式(VIII)のシラン化合物単独である必要はなく、一般には、シラン化合物が部分縮合したオリゴマーもしくは一般式(VIII)のシラン化合物とオリゴマーの混合物あってもよい。

40

【0244】

【化 3 7】

一般式 (VII)



10

【 0 2 4 5】

一般式 (VII) のシロキサン樹脂は、一般式 (VIII) で示されるシラン化合物の少なくとも 1 種を含有する分散液からゾル - ゲル変換によって形成される。ここで、一般式 (VI) の $R^{01} \sim R^{03}$ の少なくとも一つは水酸基を表し、他は一般式 (VIII) 中の記号 R^0 及び Y から選ばれる有機残基を表す。

【 0 2 4 6】

一般式 (VIII) $(R^0)_n \text{Si}(Y)_{4-n}$

【 0 2 4 7】

ここで、 R^0 は水酸基、炭化水素基又はヘテロ環基を表す。 Y は水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{OCOR}^2$ 、又は $-\text{N}(\text{R}^3)(\text{R}^4)$ を表す。 R^1 、 R^2 は、それぞれ炭化水素基を表し、 R^3 、 R^4 は同じでも異なってもよく、炭化水素基又は水素原子を表す。 n は 0、1、2 又は 3 を表す。

20

【 0 2 4 8】

R^0 の炭化水素基又はヘテロ環基とは、例えば炭素数 1 ~ 12 の置換されてもよい直鎖状もしくは分岐状のアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等；これらの基に置換される基としては、ハロゲン原子 (塩素原子、フッ素原子、臭素原子)、ヒドロキシル基、チオール基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、エポキシ基、 $-\text{OR}'$ 基 (R' は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、2 - ヒドロキシエチル基、3 - クロロプロピル基、2 - シアノエチル基、 N 、 N - ジメチルアミノエチル基、2 - プロモエチル基、2 - (2 - メトキシエチル) オキシエチル基、2 - メトキシカルボニルエチル基、3 - カルボキシエチル基、3 - カルボキシプロピル基、ベンジル基等を示す)、 $-\text{OCOR}''$ 基 (R'' は、前記 R' と同一の内容を表す)、 $-\text{COOR}''$ 基、 $-\text{COR}''$ 基、 $-\text{N}(\text{R}''')(\text{R}''')$ 基 (R''' は、水素原子又は前記 R' と同一内容を表し、それぞれ同一でも異なってもよい)、 $-\text{NHCONHR}''$ 基、 $-\text{NHCOR}''$ 基、 $\text{Si}(\text{R}')_3$ 基、 $-\text{CONHR}''$ 基等が挙げられる。これらの置換基はアルキル基中に複数置換されてもよい。炭素数 2 ~ 12 の置換されてもよい直鎖状又は分岐状のアルケニル基 (例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、ドデセニル基等；これらの基に置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一内容のものが挙げられる)、炭素数 7 ~ 14 の置換されてもよいアラルキル基 (例えば、ベンジル基、フェネチル基、3 - フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2 - ナフチルエチル基等；これらに置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一内容のものが挙げられ、又複数個置換されてもよい)、炭素数 5 ~ 10 の置換されてもよい脂環式基 (例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2 - シクロヘキシルエチル基、ノルボニル基、アダマンチル基等；これらに置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一内容のものが挙げられ、又複数個置換されてもよい)、炭素数 6 ~ 12 の置換されてもよいアリール基 (例えば、

30

40

50

フェニル基、ナフチル基で、置換基としては、前記アルキル基に置換される基と同一内容のものが挙げられ、又複数個置換されてもよい)、又は、窒素原子、酸素原子、イオウ原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含有する縮環してもよいヘテロ環基(例えば、ピラン環、フラン環、チオフェン環、モルホリン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピリジン環、ピペリジン環、ピロリドン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、テトラヒドロフラン環等で、置換基を含有してもよい。置換基としては、前記アルキル基に置換される基と同一内容のものが挙げられ、又複数個置換されてもよい)、を表す。

【0249】

一般式(VIII)のYの $-OR^1$ 基、 $-OCOR^2$ 基又は $-N(R^3)(R^4)$ 基の置換基としては、例えば以下の置換基を表す。 $-OR^1$ 基において、 R^1 は炭素数1~10の置換されてもよい脂肪族基〔例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、ペンチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘプテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-メトキシエチル基、2-(2-メトキシエチル)オキシエチル基、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル基、2-メトキシプロピル基、2-シアノエチル基、3-メチルオキシプロピル基、2-クロロエチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロオクチル基、クロロシクロヘキシル基、メトキシシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、ジメトキシベンジル基、メチルベンジル基、プロモベンジル基等が挙げられる〕を表す。

【0250】

$-OCOR^2$ 基において R^2 は R^1 と同一の内容の脂肪族基又は炭素数6~12の置換されてもよい芳香族基(芳香族基としては、前記Rのアリール基で例示したと同様のものが挙げられる)を表す。又 $-N(R^3)(R^4)$ 基において、 R^3 、 R^4 は、互いに同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1~10の置換されてもよい脂肪族基(例えば、前記の $-OR^1$ 基の R^1 と同様の内容のものが挙げられる)を表す。より好ましくは、 R^3 と R^4 の炭素数の総和が16以内である。一般式(VIII)で示されるシラン化合物の具体例としては、以下のものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0251】

テトラクロルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-プロピルシラン、メチルトリクロルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリクロルシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリクロルシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、フェニルトリクロルシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメトキシジトリエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、 $-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン$ 、 $-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン$ 、 $-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン$ 、 $-メタクリロキシキシプロピルトリメトキシシラン$ 、 $-アミノプロピルメチルジメトキシシラン$ 、 $-アミノプロピルトリエトキシシラン$ 、 $-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン$ 、 $-メルカプトプロピルトリメトキシシラン$ 、 $-メルカプトプロピルトリエトキシシラン$ 、 $-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン$ などが挙げらる。

【0252】

本発明の画像記録層には一般式(VIII)のシラン化合物と共に、Ti、Zn、Sn、Zr、Al等のゾル-ゲル変換の際に樹脂に結合して製膜可能な金属化合物を併用することができる。用いられる金属化合物として、例えば、 $Ti(OR'')_4$ 、 $TiCl_4$ 、 $Zn(OR'')_2$ 、 $Zn(CH_3COCHCOCH_3)_2$ 、 $Sn(OR'')_4$ 、 $Sn(CH_3COCH$

10

20

30

40

50

$\text{COCH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OCOR}'')_4$ 、 SnCl_4 、 $\text{Zr}(\text{OR}'')_4$ 、 $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{OR}'')_3$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 等が挙げられる。ここで R'' は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等を表す。

【0253】

更に一般式(VIII)で示される化合物、更に併用する前記金属化合物の加水分解及び重縮合反応を促進するために、酸性触媒又は塩基性触媒を併用することが好ましい。触媒は、酸又は塩基性化合物をそのままか、又は水もしくはアルコールなどの溶媒に溶解させた状態のもの(以下、それぞれ酸性触媒、塩基性触媒という)を用いる。その時の濃度については特に限定しないが、濃度が濃い場合は加水分解、重縮合速度が速くなる傾向がある。ただし、濃度の濃い塩基性触媒を用いると、ゾル溶液中で沈殿物が生成する場合があるため、塩基性触媒の濃度は1N(水溶液での濃度換算)以下が望ましい。

10

【0254】

酸性触媒の具体例としては、塩酸などのハロゲン化水素酸、硝酸、硫酸、亜硫酸、硫化水素、過塩素酸、過酸化水素、炭酸、蟻酸や酢酸などのカルボン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸が挙げられる。塩基性触媒の具体例としては、アンモニア水などのアンモニア性塩基、エチルアミンやアニリンなどのアミン類などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0255】

以上述べたゾル-ゲル法を用いた画像記録層は、本発明に係る画像記録層の構成として特に好ましい。上記ゾル-ゲル法の更に詳細は、作花済夫著「ゾル-ゲル法の科学」(株)アグネ承風社刊(1988年)、平島碩著「最新ゾル-ゲル法による機能性薄膜作成技術」総合技術センター刊(1992年)等に記載されている。

20

【0256】

架橋構造を有する画像記録層における親水性樹脂の添加量は、画像記録層固形分の5~70質量%が好ましく、5~50質量%がさらに好ましい。

【0257】

〔支持体〕

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体は、特に限定されず、寸度的に安定な板状物であればよい。例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上述した金属がラミネートされまたは蒸着された紙またはプラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、ポリエステルフィルムおよびアルミニウム板が挙げられる。中でも、寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板が好ましい。

30

【0258】

アルミニウム板は、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、または、アルミニウムもしくはアルミニウム合金の薄膜にプラスチックがラミネートされているものである。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は10質量%以下であるのが好ましい。本発明においては、純アルミニウム板が好ましいが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、わずかに異元素を含有するものでもよい。アルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、公知公用の素材のものを適宜利用することができる。

40

【0259】

支持体の厚さは0.1~0.6mmであるのが好ましく、0.15~0.4mmであるのがより好ましく、0.2~0.3mmであるのが更に好ましい。

50

【0260】

アルミニウム板を使用するに先立ち、粗面化処理、陽極酸化処理等の表面処理を施すのが好ましい。表面処理により、親水性の向上および画像記録層と支持体との密着性の確保が容易になる。アルミニウム板を粗面化処理するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための界面活性剤、有機溶剤、アルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。

【0261】

アルミニウム板表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的粗面化処理、電気化学的粗面化処理（電気化学的に表面を溶解させる粗面化処理）、化学的粗面化処理（化学的に表面を選択溶解させる粗面化処理）が挙げられる。

機械的粗面化処理の方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、パフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。

10

電気化学的粗面化処理の方法としては、例えば、塩酸、硝酸等の酸を含有する電解液中で交流または直流により行う方法が挙げられる。また、特開昭54-63902号公報に記載されているような混合酸を用いる方法も挙げられる。

【0262】

粗面化処理されたアルミニウム板は、必要に応じて、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の水溶液を用いてアルカリエッチング処理を施され、更に、中和処理された後、所望により、耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理を施される。

【0263】

アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成させる種々の電解質の使用が可能である。一般的には、硫酸、塩酸、シュウ酸、クロム酸またはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

20

陽極酸化処理の条件は、用いられる電解質により種々変わるので一概に特定することはできないが、一般的には、電解質濃度1~80質量%溶液、液温5~70、電流密度5~60 A/dm²、電圧1~100 V、電解時間10秒~5分であるのが好ましい。形成される陽極酸化皮膜の量は、1.0~5.0 g/m²であるのが好ましく、1.5~4.0 g/m²であるのがより好ましい。この範囲内で、良好な耐刷性と平版印刷版の非画像部の良好な耐傷性が得られる。

【0264】

本発明で用いられる支持体としては、上記のような表面処理をされ陽極酸化皮膜を有する基板そのままでもよいが、上層との接着性、親水性、汚れ難さ、断熱性などの一層改良のため、必要に応じて、特開2001-253181号や特開2001-322365号の公報に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理、マイクロポアの封孔処理、および親水性化合物を含有する水溶液に浸漬する表面親水化処理などを適宜選択して行うことができる。もちろんこれら拡大処理、封孔処理はこれらに記載のものに限られたものではなく従来公知の何れの方法も行うことができる。

30

【0265】

本発明に用いられる封孔処理は、特に限定されず、従来公知の方法を用いることができるが、中でも、無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理、水蒸気による封孔処理および熱水による封孔処理が好ましい。以下にそれぞれ説明する。

40

【0266】

無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理に用いられる無機フッ素化合物としては、金属フッ化物が好適に挙げられる。

具体的には、例えば、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ジルコン酸ナトリウム、フッ化ジルコン酸カリウム、フッ化チタン酸ナトリウム、フッ化チタン酸カリウム、フッ化ジルコン酸アンモニウム、フッ化チタン酸アンモニウム、フッ化チタン酸カリウム、フッ化ジルコン酸、フッ化チタン酸、ヘキサフルオロケイ酸、フッ化ニッケル、フッ化鉄、フッ化リン酸、フッ化リン酸アンモニウムが挙げられる。中でも、フッ化ジルコン酸ナトリウム、フッ化チタン酸ナトリウム、フッ

50

化ジルコン酸、フッ化チタン酸が好ましい。

【0267】

水溶液中の無機フッ素化合物の濃度は、陽極酸化皮膜のマイクロポアの封孔を十分に行う点で、0.01質量%以上であるのが好ましく、0.05質量%以上であるのがより好ましく、また、耐汚れ性の点で、1質量%以下であるのが好ましく、0.5質量%以下であるのがより好ましい。

【0268】

無機フッ素化合物を含有する水溶液は、更に、リン酸塩化合物を含有するのが好ましい。リン酸塩化合物を含有すると、陽極酸化皮膜の表面の親水性が向上するため、機上現像性および耐汚れ性を向上させることができる。

【0269】

リン酸塩化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属等の金属のリン酸塩が好適に挙げられる。

具体的には、例えば、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸一アンモニウム、リン酸一カリウム、リン酸一ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸カルシウム、リン酸水素アンモニウムナトリウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸第一鉄、リン酸第二鉄、リン酸二水素ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸鉛、リン酸二アンモニウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸リチウム、リンタングステン酸、リンタングステン酸アンモニウム、リンタングステン酸ナトリウム、リンモリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウムが挙げられる。中でも、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウムが好ましい。

無機フッ素化合物とリン酸塩化合物の組み合わせは、特に限定されないが、水溶液が、無機フッ素化合物として、少なくともフッ化ジルコン酸ナトリウムを含有し、リン酸塩化合物として、少なくともリン酸二水素ナトリウムを含有するのが好ましい。

【0270】

水溶液中のリン酸塩化合物の濃度は、機上現像性および耐汚れ性の向上の点で、0.01質量%以上であるのが好ましく、0.1質量%以上であるのがより好ましく、また、溶解性の点で、20質量%以下であるのが好ましく、5質量%以下であるのがより好ましい。

【0271】

水溶液中の各化合物の割合は、特に限定されないが、無機フッ素化合物とリン酸塩化合物の質量比が、1/200~10/1であるのが好ましく、1/30~2/1であるのがより好ましい。また、水溶液の温度は、20以上であるのが好ましく、40以上であるのがより好ましく、また、100以下であるのが好ましく、80以下であるのがより好ましい。また、水溶液は、pH1以上であるのが好ましく、pH2以上であるのがより好ましく、また、pH11以下であるのが好ましく、pH5以下であるのがより好ましい。

【0272】

無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理の方法は、特に限定されず、例えば、浸漬法、スプレー法が挙げられる。これらは単独で1回または複数回用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

中でも、浸漬法が好ましい。浸漬法を用いて処理する場合、処理時間は、1秒以上であるのが好ましく、3秒以上であるのがより好ましく、また、100秒以下であるのが好ましく、20秒以下であるのがより好ましい。

【0273】

水蒸気による封孔処理は、例えば、加圧または常圧の水蒸気を連続的にまたは非連続的に、陽極酸化皮膜に接触させる方法が挙げられる。

10

20

30

40

50

水蒸気の温度は、80 以上であるのが好ましく、95 以上であるのがより好ましく、また、105 以下であるのが好ましい。

水蒸気の圧力は、(大気圧 - 50 mm A q) から (大気圧 + 300 mm A q) までの範囲 ($1.008 \times 10^5 \sim 1.043 \times 10^5$ Pa) であるのが好ましい。

また、水蒸気を接触させる時間は、1秒以上であるのが好ましく、3秒以上であるのがより好ましく、また、100秒以下であるのが好ましく、20秒以下であるのがより好ましい。

【0274】

熱水による封孔処理は、例えば、陽極酸化皮膜を形成させたアルミニウム板を熱水に浸漬させる方法が挙げられる。

熱水は、無機塩(例えば、リン酸塩)または有機塩を含有していてもよい。

熱水の温度は、80 以上であるのが好ましく、95 以上であるのがより好ましく、また、100 以下であるのが好ましい。

また、熱水に浸漬させる時間は、1秒以上であるのが好ましく、3秒以上であるのがより好ましく、また、100秒以下であるのが好ましく、20秒以下であるのがより好ましい。

【0275】

親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、同第3,280,734号および同第3,902,734号の明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケート法がある。この方法においては、支持体をケイ酸ナトリウム等の水溶液で浸せき処理し、または電解処理する。そのほかに、特公昭36-22063号公報に記載されているフッ化ジルコン酸カリウムで処理する方法、米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号および同第4,689,272号の明細書に記載されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が挙げられる。

【0276】

本発明の支持体としてポリエステルフィルムなど表面の親水性が不十分な支持体を用いる場合は、親水層を塗布して表面を親水性にすることが望ましい。親水層としては、特開2001-199175号公報に記載の、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモンおよび遷移金属から選択される少なくとも一つの元素の酸化物または水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層や、特開2002-79772号公報に記載の、有機親水性ポリマーを架橋あるいは疑似架橋することにより得られる有機親水性マトリックスを有する親水層や、ポリアルコキシシラン、チタネート、ジルコネートまたはアルミネートの加水分解、縮合反応からなるゾル-ゲル変換により得られる無機親水性マトリックスを有する親水層、あるいは、金属酸化物を含有する表面を有する無機薄膜からなる親水層が好ましい。中でも、珪素の酸化物または水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層が好ましい。

【0277】

また、本発明の支持体としてポリエステルフィルム等を用いる場合には、支持体の親水性層側または反対側、あるいは両側に、帯電防止層を設けるのが好ましい。帯電防止層を支持体と親水性層との間に設けた場合には、親水性層との密着性向上にも寄与する。帯電防止層としては、特開2002-79772号公報に記載の、金属酸化物微粒子やマトリックスを分散したポリマー層等が使用できる。

【0278】

支持体は、中心線平均粗さが0.10~1.2 μmであるのが好ましい。この範囲内で、画像記録層との良好な密着性、良好な耐刷性と良好な汚れ難さが得られる。

また、支持体の色濃度としては、反射濃度値として0.15~0.65であるのが好ましい。この範囲内で、画像露光時のハレーション防止による良好な画像形成性と現像後の良好な検版性が得られる。

【0279】

10

20

30

40

50

〔下塗層〕

本発明の平版印刷版原版においては、必要に応じて、画像記録層と支持体との間に下塗層を設けることができる。下塗層が断熱層として機能することにより、赤外線レーザーによる露光により発生した熱が支持体に拡散せず、効率よく利用されるようになるため、高感度化が図れるという利点がある。また、未露光部においては、画像記録層の支持体からのはく離を生じやすくさせるため、機上現像性が向上する。

下塗り層としては、具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物などが好適に挙げられる。特に好ましい化合物として、メタクリル基、アリル基などの重合性基とスルホン酸基、リン酸基、リン酸エステルなどの支持体吸着性基を有する化合物が挙げられる。重合性基と支持体吸着性基に加えてエチレンオキシド基などの親水性付与基を有する化合物も好適な化合物として挙げることができる。

下塗り層の塗布量（固形分）は、 $0.1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ であるのが好ましく、 $1 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ であるのがより好ましい。

【0280】

〔バックコート層〕

支持体に表面処理を施した後又は下塗層を形成させた後、必要に応じて、支持体の裏面にバックコートを設けることができる。

バックコートとしては、例えば、特開平5-45885号公報に記載されている有機高分子化合物、特開平6-35174号公報に記載されている有機金属化合物又は無機金属化合物を加水分解及び重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好適に挙げられる。中でも、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のケイ素のアルコキシ化合物を用いるのが、原料が安価で入手しやすい点で好ましい。

【0281】

〔保護層（オーバーコート層）〕

本発明の平版印刷版原版においては、画像記録層における傷等の発生防止、酸素遮断、高照度レーザー露光時のアブレーション防止のため、必要に応じて、画像記録層の上に保護層を設けることができる。本発明においてはこの保護層中に前記のように発色剤、酸発生剤、親水性微粒子を含有させることも好ましい態様である。

本発明においては、通常、露光を大気中で行うが、保護層は、画像記録層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素、塩基性物質等の低分子化合物の画像記録層への混入を防止し、大気中での露光による画像形成反応の阻害を防止する。したがって、保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、更に、露光に用いられる光の透過性が良好で、画像記録層との密着性に優れ、かつ、露光後の機上現像処理工程で容易に除去することができるものであるのが好ましい。このような特性を有する保護層については、以前より種々検討がなされており、例えば、米国特許第3、458、311号明細書及び特公昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

【0282】

保護層に用いられる材料としては、例えば、比較的、結晶性に優れる水溶性高分子化合物が挙げられる。具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸等の水溶性ポリマーが挙げられる。

中でも、ポリビニルアルコール（PVA）を主成分として用いると、酸素遮断性、現像除去性等の基本的な特性に対して最も良好な結果を与える。ポリビニルアルコールは、保護層に必要な酸素遮断性と水溶性を与えるための未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル又はアセタールで置換されていてもよく、一部が他の共重合成分を有していてもよい。

【0283】

10

20

30

40

50

ポリビニルアルコールの具体例としては、71～100モル%加水分解された重合度300～2400の範囲のものが好適に挙げられる。具体的には、例えば、(株)クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8が挙げられる。

【0284】

保護層の成分(PVAの選択、添加剤の使用等)、塗布量等は、酸素遮断性及び現像除去性のほか、カブリ性、密着性、耐傷性等を考慮して適宜選択される。一般には、PVAの加水分解率が高いほど(即ち、保護層中の未置換ビニルアルコール単位含有率が高いほど)、また、膜厚が厚いほど、酸素遮断性が高くなり、感度の点で好ましい。また、製造時及び保存時に不要な重合反応、画像露光時の不要なカブリ及び画線の太り等を防止するためには、酸素透過性が高くなりすぎないことが好ましい。従って、25℃、1気圧下における酸素透過性Aが0.2～2.0(cc/m²・day)であることが好ましい。

【0285】

保護層の他の組成物として、グリセリン、ジプロピレングリコール等を水溶性高分子化合物に対して数質量%相当量添加して可撓性を付与することができ、また、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤；アルキルアミノカルボン酸塩、アルキルアミノジカルボン酸塩等の両性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の非イオン界面活性剤を(共)重合体に対して数質量%添加することができる。

保護層の膜厚は、0.1～5μmが適当であり、特に0.2～2μmが好適である。

【0286】

また、画像部との密着性、耐傷性等も平版印刷版原版の取り扱い上、極めて重要である。即ち、水溶性高分子化合物を含有するため親水性である保護層を、親油性である画像記録層に積層すると、接着力不足による保護層のはく離が生じやすく、はく離部分において、酸素による重合阻害に起因する膜硬化不良等の欠陥を引き起こすことがある。

【0287】

これに対して、画像記録層と保護層との間の接着性を改良すべく、種々の提案がなされている。例えば、特開昭49-70702号公報及び英国特許出願公開第1303578号明細書には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルション、水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体等を20～60質量%混合させ、画像記録層上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明においては、これらの公知の技術をいずれも用いることができる。保護層の塗布方法については、例えば、米国特許第3,458,311号明細書及び特公昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

【0288】

本発明においては、上記保護層に前記の焼き出し画像形成成分(ラジカル作用によって色の変化を生じる化合物、ラジカル開始剤、赤外線吸収剤)を含有させることができる。これら焼き出し画像形成成分を画像記録層ではなく保護層に入れる態様は、焼き出し画像形成反応が画像記録層における重合反応系と分離され、お互いの反応の阻害を避けることができるので好ましい。また、これらの焼き出し画像形成成分をマイクロカプセルに内包した形で保護層に含有させることも好ましい態様である。焼き出し画像を強化する場合は、上記焼き出し画像形成成分を保護層と画像記録層の両方に含有させることもできる。

更に、保護層には、他の機能を付与することもできる。例えば、露光に用いられる赤外線の透過性に優れ、かつ、それ以外の波長の光を効率よく吸収しうる、着色剤(例えば、水溶性染料)の添加により、感度低下を引き起こすことなく、セーフライト適性を向上させることができる。

10

20

30

40

50

保護層の塗布方法については、例えば、米国特許第3,458,311号明細書および特公昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

【0289】

<平版印刷方法>

本発明の平版印刷版原版を用いる平版印刷方法においては、本発明の平版印刷版原版は、線画像、網点画像等を有する透明原画を通して露光するかデジタルデータによりレーザー走査露光することにより画像様に露光される。露光光源としては、例えば、カーボンアーク、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タングステンランプ、ハロゲンランプ、紫外光レーザー、可視光レーザー、赤外光レーザーが挙げられる。特にレーザーが好ましく、250～420nmの光を放射する半導体レーザー、760～1200nmの赤外線放射する固体レーザーおよび半導体レーザーなどが挙げられる。レーザーを用いる場合は、デジタルデータに従って、画像様に走査露光することが好ましい。また、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザーデバイスを用いるのが好ましい。

10

また、レーザーを用いる場合は、1画素あたりの露光時間は、20μ秒以内であるのが好ましい。

レーザーの波長は赤外線領域のものが好ましい。具体的には740～1300nmである。赤外線レーザーを用いる場合には、その出力は100mW以上であるのが好ましく、照射エネルギーは10～400mJ/cm²であることが好ましい。

【0290】

20

本発明においては、上述したように、本発明の平版印刷版原版を画像様に露光した後、現像処理を施すか、または、なんらの現像処理工程を経ることなく油性インキと水性成分とを供給して印刷する。

【0291】

<現像処理>

現像液による現像処理を施す場合に使用される現像液としては、従来知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第二リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ剤が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

30

【0292】

これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組み合わせ用いられる。上記のアルカリ水溶液の内、本発明による効果が一段と発揮される現像液はアルカリ金属ケイ酸塩を含有するpH12以上の水溶液である。アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液はケイ酸塩の成分である酸化ケイ素SiO₂とアルカリ金属酸化物M₂Oの比率(一般に[SiO₂]/[M₂O])のモル比で表す)と濃度によって現像性の調節が可能であり、例えば、特開昭54-62004号公報に開示されているような、SiO₂/Na₂Oのモル比が1.0～1.5(すなわち[SiO₂]/[Na₂O]が1.0～1.5であって、SiO₂の含有量が1～4質量%のケイ酸ナトリウムの水溶液や、特公昭57-7427号公報に記載されているような、[SiO₂]/[M]が0.5～0.75(すなわち[SiO₂]/[M₂O]が1.0～1.5)であって、SiO₂の濃度が1～4質量%であり、かつ該現像液がその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも20質量%のカリウムを含有していることとからなるアルカリ金属ケイ酸塩が好適に用いられる。現像液のpHとしては9～13.5の範囲が好ましく、さらに好ましくは10～13の範囲である。現

40

50

像液温度は15～40が好ましく、更に好ましくは20～35である。現像時間は5～60秒が好ましく、更に好ましくは7～40秒である。

【0293】

更に、自動現像機を用いて、該感光性平版印刷版を現像する場合に、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の感光性平版印刷版を処理することができることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。例えば、特開昭54-62004号公報に開示されているような現像液の $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比が1.0～1.5（すなわち $[\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}]$ が1.0～1.5）であって、 SiO_2 の含有量が1～4質量%のケイ酸ナトリウム水溶液を使用し、しかも平版印刷版原版の処理量に応じて連続的または断続的に $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比が0.5～1.5（すなわち $[\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}]$ が0.5～1.5）のケイ酸ナトリウム水溶液（補充液）を現像液に加える方法、更には、特公昭57-7427号公報に開示されている、 $[\text{SiO}_2]/[\text{M}]$ が0.5～0.75（すなわち、 $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ が1.0～1.5）であって、 SiO_2 の濃度が1～4質量%であるアルカリ金属ケイ酸塩の現像液を用い、補充液として用いるアルカリ金属ケイ酸塩の $[\text{SiO}_2]/[\text{M}]$ が0.25～0.75（すなわち $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ が0.5～1.5）であり、かつ該現像液および該補充液のいずれもがその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも20質量%のカリウムを含有していることとからなる現像方法が好適に用いられる。

【0294】

このようにして現像処理された感光性平版印刷版は特開昭54-8002号、同55-115045号、同59-58431号等の各公報に記載されているように、水洗面、界面活性剤等を含むリン液、アラビアガムや澱粉誘導体等を含む不感脂化液で後処理される。本発明の感光性平版印刷版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせることができる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。印刷時、版上の汚れ除去のため使用するプレートクリーナーとしては、従来知られているPS版用プレートクリーナーが使用され、例えば、CL-1、CL-2、CP、CN-4、CN、CG-1、PC-1、SR、IC（富士写真フイルム（株）製）等が挙げられる。

【0295】

本発明の製版方法に用いる平版印刷版原版の製版プロセスとしては、必要に応じ、露光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱してもよい。この様な加熱により、感光層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や、感度の安定化といった利点が生じ得る。さらに、画像強度、耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは、全面露光を行う事も有効である。通常現像前の加熱は150以下の穏和な条件で行う事が好ましい。温度が高すぎると、未露光部までかぶってしまう等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は200～500の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる。

【0296】

<機上現像処理>

現像処理工程を経ることなく印刷する方法として具体的には、平版印刷版原版を赤外線レーザー等で露光して画像記録後に、現像処理工程を経ることなく印刷機に装着して印刷する方法、平版印刷版原版を印刷機に装着した後に赤外線レーザー等で露光して画像記録し、現像処理工程を経ることなくそのまま印刷する方法等が挙げられる。

【0297】

画像様に露光した平版印刷版原版の画像記録層は、露光部は重合硬化により不溶性となる。この露光済み平版印刷版原版に、湿式現像処理工程等の現像処理を施すことなく、油性インキと水性成分とを供給して印刷すると、未露光部においては、油性インキおよび/または水性成分によって、未硬化の画像記録層が溶解または分散して除去され、その部分

に親水性の支持体表面が露出する。一方、露光部においては、重合硬化した画像記録層が残存して、親油性表面を有する油性インキ受容部（画像部）を形成する。

その結果、水性成分は露出した親水性の表面に付着し、油性インキは露光領域の画像記録層に着肉し、印刷が開始される。ここで、最初に版面に供給されるのは、水性成分でもよく、油性インキでもよいが、水性成分が未露光部の画像記録層により汚染されることを防止する点で、最初に油性インキを供給するのが好ましい。水性成分および油性インキとしては、通常の平版印刷用の湿し水と印刷インキが用いられる。

このようにして、平版印刷版原版はオフセット印刷機上で機上現像され、そのまま多数枚の印刷に用いられる。

【実施例】

10

【0298】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例1-4及び15は「参考例」と読み替えるものとする。

【0299】

〔支持体の作製〕

(1) 支持体A

厚み0.3mmのアルミニウム板（材質1050）の表面の圧延油を除去するため、10質量%アルミン酸ソーダ水溶液を用いて50℃で30秒間、脱脂処理を施した後、毛径0.3mmの束植ナイロンブラシ3本とメジアン径25μmのパミス-水懸濁液（比重1.1g/cm³）を用いアルミ表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を45℃の25質量%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに60℃で20質量%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m²であった。

20

【0300】

次に、60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温50℃であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で30A/dm²、補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量175C/dm²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

30

【0301】

次に、塩酸0.5質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温50℃の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量50C/dm²の条件で、硝酸電解と同様の方法で、電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。この板を15質量%硫酸（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）を電解液として電流密度15A/dm²で2.5g/m²の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥し支持体Aを作製した。

【0302】

40

(2) 支持体B：蒸気封孔処理基板

上記支持体Aと同様に陽極酸化皮膜まで設けた支持体を100℃飽和水蒸気雰囲気中に10秒間曝露して封孔処理を行い、支持体Bを作製した。

【0303】

支持体AおよびBの中心線平均粗さ（Ra）を直径2μmの針を用いて測定したところ、各々0.48μmと0.51μmであった。

【0304】

(3) 下塗層の形成

さらに、支持体AおよびB各々に、下記下塗り液（1）を乾燥塗布量が6mg/m²になるよう塗布し、下塗層を有する支持体（a）および支持体（b）を作製した。

50

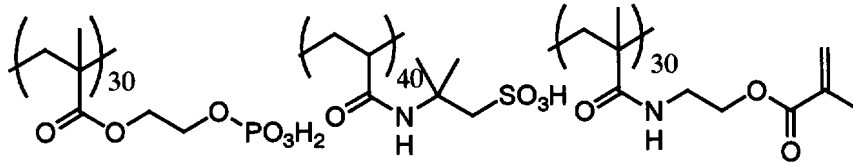
【 0 3 0 5 】

下塗り液 (1)

・下塗り化合物 (1)	0 . 0 1 7 g
・メタノール	9 . 0 0 g
・水	1 . 0 0 g

【 0 3 0 6 】

【 化 3 8 】



10

下塗り化合物 (1)

【 0 3 0 7 】

〔 実施例 1 ~ 1 0 および比較例 1 ~ 3 〕

【 0 3 0 8 】

上記支持体 (a) 上に、下記組成の画像記録層塗布液をバー塗布した後、100 で 6 0 秒間オープン乾燥し、乾燥塗布量 $1.0 \text{ g} / \text{m}^2$ の画像記録層を形成して平版印刷版原版 (1) ~ (1 0) および比較用平版印刷版原版 (R 1) ~ (R 3) を得た。

20

画像記録層塗布液は下記感光液およびマイクロカプセル液 (1) を塗布直前に混合し、攪拌することにより得た。各実施例および比較例で用いる感光液は表 1 に示す。

【 0 3 0 9 】

感光液 (1) ~ (1 0)

下記バインダーポリマー (1)	0 . 1 4 7 g	
下記重合開始剤 (1)	0 . 0 9 1 g	
下記赤外吸収剤 (1)	0 . 0 1 8 g	
重合性化合物 (アロニックス M - 2 1 5 (東亜合成 (株) 製)	0 . 3 5 0 g	30
下記フッ素系界面活性剤 (1)	0 . 0 4 0 g	
スピロピラン / スピロオキサジン化合物 (表 1 に記載の化合物)	X g	
酸発生剤 (表 1 に記載の化合物)	Y g	
メチルエチルケトン	0 . 9 9 1 g	
1 - メトキシ - 2 - プロパノール	7 . 8 1 6 g	

【 0 3 1 0 】

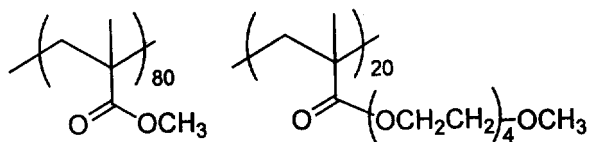
マイクロカプセル液 (1)

下記の通り合成したマイクロカプセル分散液 (A)	2 . 3 9 7 g
水	2 . 2 0 2 g

【 0 3 1 1 】

【 化 3 9 】

40

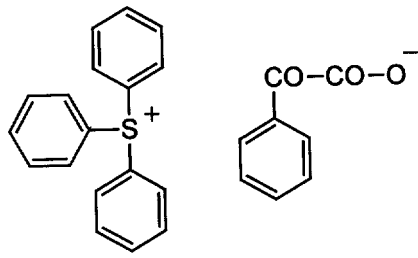


バインダーポリマー (1)

【 0 3 1 2 】

50

【化40】

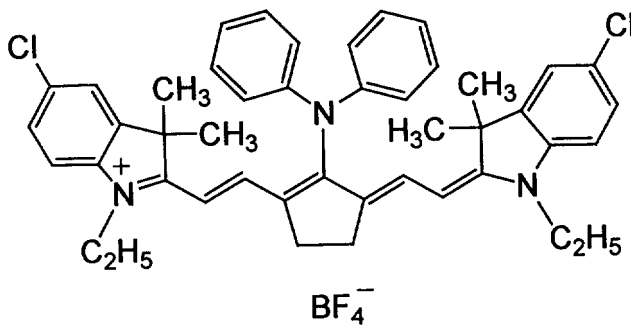


重合開始剤 (1)

10

【0313】

【化41】

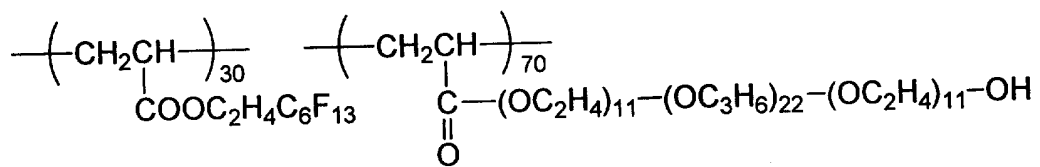


赤外線吸収剤 (1)

20

【0314】

【化42】



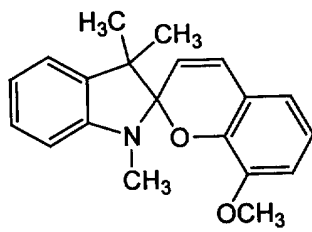
フッ素系界面活性剤 (1)

30

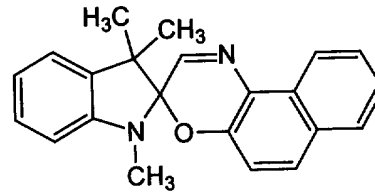
【0315】

40

【化 4 3】



スピロピラン化合物 (1)

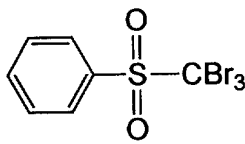


スピロオキサジン化合物 (2)

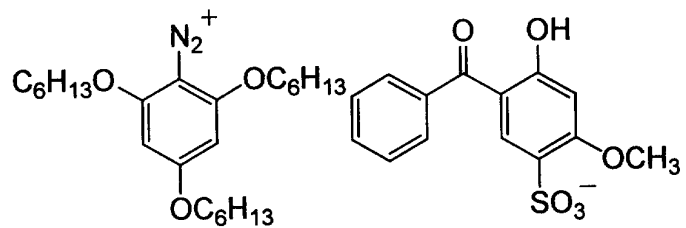
10

【 0 3 1 6】

【化 4 4】

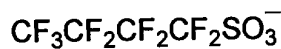
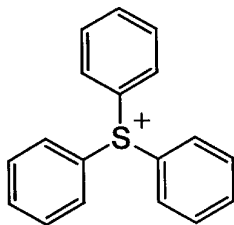


酸発生剤 (1)

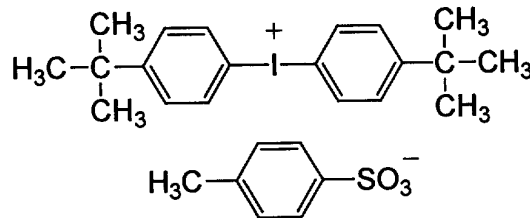


酸発生剤 (2)

20

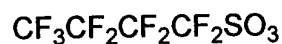
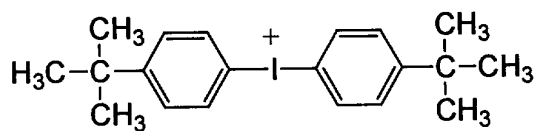


酸発生剤 (3)

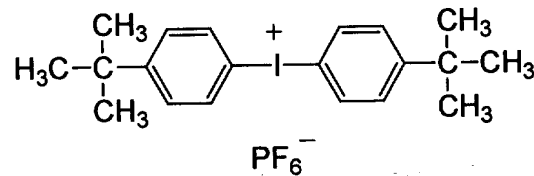


酸発生剤 (4)

30



酸発生剤 (5)



酸発生剤 (6)

40

【 0 3 1 7】

マイクロカプセル分散液 (A) の合成

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアネート付加体 (三井武田ケミカル (株) 製、タケネート D - 110N、75 質量% 酢酸エチル溶液) 10.0 g、重合性化合物としてアロニックス M - 215 (東亜合成 (株) 製) 6.00 g、パイオ

50

ニン A - 4 1 C (竹本油脂(株)製) 0.12 g を酢酸エチル 16.67 g に溶解した。水相成分として P V A - 2 0 5 の 4 質量%水溶液 37.5 g を調製した。油相成分および水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて 12,000 rpm で 10 分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水 25 g に添加し、室温で 30 分攪拌後、40 で 2 時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固形分濃度を、15 質量%になるように蒸留水を用いて希釈し、マイクロカプセル分散液(A)を得た。平均粒径は 0.23 μm であった。

【0318】

(3) 露光および印刷

得られた平版印刷版原版(1)~(10)および比較用の平版印刷版原版(R1)~(R3)を水冷式 40W 赤外線半導体レーザー搭載の Creo 社製 Trendsetter 3244VX にて、出力 9W、外面ドラム回転数 210 rpm、解像度 2400 dpi の条件で露光した。露光画像には細線チャートを含むようにした。露光後、細線チャートの見え易さ(検版性)を目視で評価した。結果を第 1 表に示す。

10

【0319】

この露光済み原版を現像処理することなく、ハイデルベルグ社製印刷機 SOR-M のシリンダーに取り付けた。湿し水(EU-3(富士写真フイルム(株)製エッチ液)/水/イソプロピルアルコール=1/89/10(容量比))と Values-G(透明黄)インキ(大日本インキ化学工業(株)製)とを用い、湿し水とインクを供給した後、毎時 6,000 枚の印刷速度で 100 枚印刷を行った。その結果、いずれの平版印刷版原版においても 100 枚以内で機上現像が完了することが確認された。

20

さらに印刷を続けて耐刷性を評価した。その結果、いずれの平版印刷版原版においても 1 万枚以上の良好な印刷物が得られた。

【0320】

【表 1】

表 1

	平版印刷版 原版	感光液	スピロラン/ スピロキサジン化合物		酸発生剤		検版性
			構造	添加量 X(g)	構造	添加量 Y(g)	
実施例1	(1)	(1)	(1)	0.741	(1)	0.094	ほぼ良好
実施例2	(2)	(2)	(1)	0.741	(2)	0.178	良好
実施例3	(3)	(3)	(1)	0.741	(3)	0.136	良好
実施例4	(4)	(4)	(1)	0.741	(6)	0.130	極めて良好
実施例5	(5)	(5)	(2)	0.791	(1)	0.094	ほぼ良好
実施例6	(6)	(6)	(2)	0.791	(2)	0.178	良好
実施例7	(7)	(7)	(2)	0.791	(3)	0.136	良好
実施例8	(8)	(8)	(2)	0.791	(4)	0.136	良好
実施例9	(9)	(9)	(2)	0.791	(5)	0.167	極めて良好
実施例10	(10)	(10)	(2)	0.791	(6)	0.130	極めて良好
比較例1	(R1)	(R1)	(2)	0.791	無し	無し	極めて悪い
比較例2	(R2)	(R2)	無し	無し	(6)	0.130	悪い
比較例3	(R3)	(R3)	無し	無し	無し	無し	極めて悪い

30

【0321】

〔実施例 11〕

支持体(a)上に、下記組成の画像記録層塗布液をバー塗布した後、100 で 60 秒間オープン乾燥し、乾燥塗布量 1.0 g / m² の画像記録層を形成して平版印刷版原版(11)を得た。

40

画像記録層塗布液は下記感光液(11)及びマイクロカプセル液(2)を塗布直前に混合し、攪拌することにより得た。

【0322】

感光液(11)

上記バインダーポリマー(1) 0.147 g

上記重合開始剤(1) 0.091 g

50

上記赤外吸収剤 (1)	0 . 0 1 8 g
重合性化合物 (アロニックスM - 2 1 5 (東亜合成 (株) 製)	0 . 3 5 0 g
上記フッ素系界面活性剤 (1)	0 . 0 4 0 g
メチルエチルケトン	0 . 9 9 1 g
1 - メトキシ - 2 - プロパノール	7 . 8 1 6 g

【 0 3 2 3 】

マイクロカプセル液 (2)

下記の通り合成したマイクロカプセル分散液 (B)	2 . 3 9 7 g
水	2 . 2 0 2 g

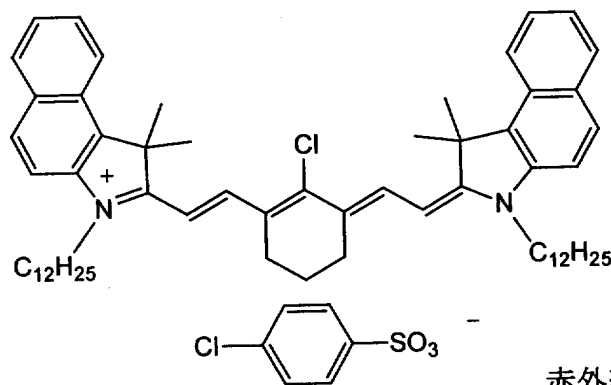
【 0 3 2 4 】

マイクロカプセル分散液 (B) の調製

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート付加体 (三井武田ケミカル (株) 製、タケネートD - 1 1 0 N、7 5 質量% 酢酸エチル溶液) 1 0 . 0 g、スピロオキサジン化合物 (2) 1 . 1 9 g、酸発生剤 (5) 2 . 5 1 g、下記赤外線吸収剤 (2) 0 . 3 8 g、トリクレジルホスフェート 1 . 9 4 g およびパイオニンA - 4 1 C (竹本油脂 (株) 製) 0 . 1 2 g を酢酸エチル 1 6 . 6 7 g に溶解した。水相成分としてPVA - 2 0 5 の4 質量% 水溶液 3 7 . 5 g を調製した。油相成分および水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて1 2 , 0 0 0 r p m で1 0 分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水 2 5 g に添加し、室温で3 0 分攪拌後、4 0 ° で2 時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固形分濃度を、1 5 質量% になるように蒸留水を用いて希釈し、マイクロカプセル分散液 (B) とした。平均粒径は0 . 2 5 μ m であった。

【 0 3 2 5 】

【化 4 5】



赤外線吸収剤 (2)

【 0 3 2 6 】

得られた平版印刷版原版 (1 1) を実施例 1 の平版印刷版原版 (1) と同様にして露光および印刷した。その結果、良好な検版性が得られた。また機上現像性および耐刷性も実施例 1 ~ 1 0 と同様に良好な結果が得られた。

【 0 3 2 7 】

〔実施例 1 2〕

支持体 (a) 上に、下記組成の画像記録層塗布液をバー塗布した後、1 0 0 ° で6 0 秒間オープン乾燥し、乾燥塗布量 1 . 0 g / m² の画像記録層を形成した。画像記録層塗布液は下記感光液 (1 2) 及びマイクロカプセル液 (1) を塗布直前に混合し、攪拌することにより得た。

さらに下記組成の保護層塗布液 (1) を画像記録層上にバー塗布した後、1 2 0 ° で7 5 秒間オープン乾燥し、乾燥塗布量 1 . 0 g / m² の保護層を形成して平版印刷版原版 (1 2) を得た。

【0328】

感光液(12)

上記バインダーポリマー(1)	0.147 g
上記重合開始剤(1)	0.091 g
上記赤外線吸収剤(1)	0.018 g
重合性化合物(アロニックスM-215(東亜合成(株)製))	0.350 g
上記フッ素系界面活性剤(1)	0.040 g
メチルエチルケトン	0.991 g
1-メトキシ-2-プロパノール	7.816 g

【0329】

マイクロカプセル液(1)

前述の通り合成したマイクロカプセル分散液(A)	2.397 g
水	2.202 g

【0330】

保護層塗布液(1)

前述の通り合成したマイクロカプセル分散液(B)	6.667 g
上記フッ素系界面活性剤(1)	0.075 g
水	8.333 g

【0331】

得られた平版印刷版原版(12)を実施例1の平版印刷版原版(1)と同様にして露光および印刷した。その結果、良好な検版性が得られた。また機上現像性および耐刷性も実施例1~10と同様に良好な結果が得られた。

【0332】

上記の結果から明らかなように、スピロピランまたはスピロオキサジン化合物および酸発生剤を含有する層を有する本発明の実施例1~12は、良好な検版性を有している。

【0333】

〔実施例13aおよび13b〕

表2に示す支持体上に、下記組成の画像記録層塗布液(13)をバー塗布した後、100、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 1.3 g/m^2 の画像記録層を形成して平版印刷版原版を得た。画像記録層塗布液(13)は下記感光液(1)およびマイクロカプセル液(1)を塗布直前に混合し攪拌することにより得た。

【0334】

画像記録層塗布液(13)

・下記バインダーポリマー(1)	0.162 g
・下記重合開始剤(1)	0.100 g
・下記赤外線吸収剤(1)	0.020 g
・下記重合性化合物、アロニックスM-215東亜合成(株)製)	0.385 g
・下記フッ素系界面活性剤(1)	0.044 g
・表2に記載の発色剤(A)	0.090 g
・表2に記載の酸発生剤(B)	0.180 g
・表2に記載の親水性微粒子(C)	0.200 g
・メチルエチルケトン	1.091 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	8.210 g

【0335】

マイクロカプセル液(1)

・下記の通り合成したマイクロカプセル(1)	2.640 g
・水	2.425 g

【0336】

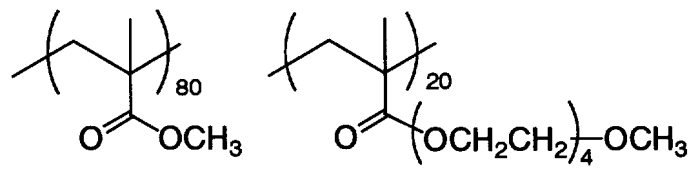
10

20

30

40

【化46】

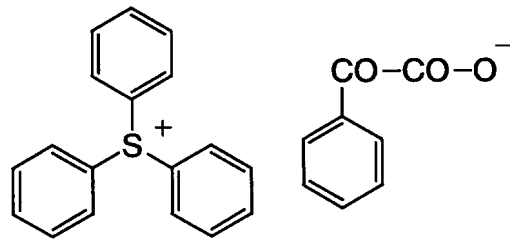


バインダーポリマー (1)

10

【0337】

【化47】

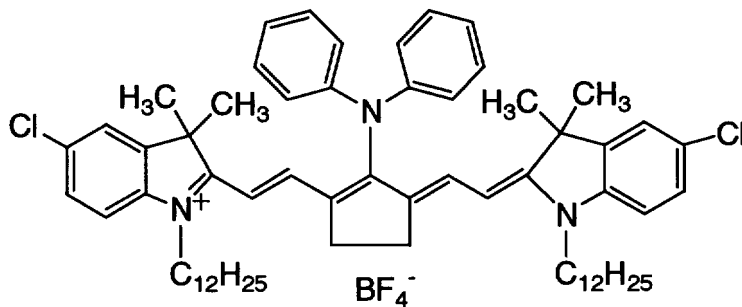


重合開始剤 (1)

20

【0338】

【化48】

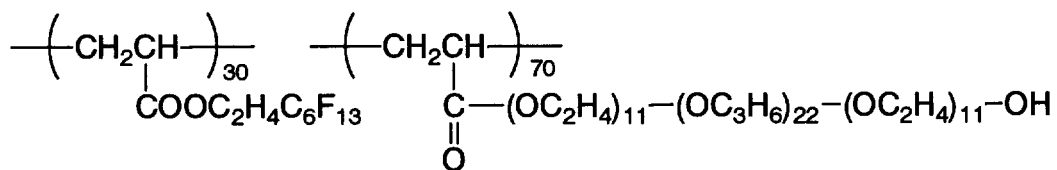


赤外線吸収剤 (1)

30

【0339】

【化49】



フッ素系界面活性剤 (1)

40

【0340】

マイクロカプセル (1) の合成

50

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート付加体（三井武田ケミカル(株)製、タケネートD - 110N、75質量%酢酸エチル溶液）10g、アロニックスSR-399（東亜合成(株)製）6.00g、パイオニンA - 41C（竹本油脂(株)製）0.12gを酢酸エチル16.67gに溶解した。水相成分としてPVA - 205の4質量%水溶液37.5gを調製した。油相成分および水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて12000rpmで10分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水25gに添加し、室温で30分攪拌後、40℃で2時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固形分濃度を、15質量%になるように蒸留水を用いて希釈した。平均粒径は0.2μmであった。

【0341】

10

〔比較例4〕

支持体(a)上に、画像記録層塗布液(13)から発色剤(A)と酸発生剤(B)、親水性微粒子(C)を添加しない画像記録層塗布液(2)を作製しバー塗布した後、100、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0g/m²の画像記録層を形成して比較用の平版印刷版原版を得た。

【0342】

〔実施例14a、14bおよび15〕

表2に示す支持体上に、画像記録層塗布液(13)から発色剤(A)と酸発生剤(B)、親水性微粒子(C)を添加しない画像記録層塗布液(14)を作製しバー塗布した、100、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0g/m²の画像記録層を形成した。この画像記録層上に下記オーバーコート層塗布液(1)をバー塗布した後、125、40秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量0.35g/m²のオーバーコート層を形成して平版印刷版原版を得た。

20

【0343】

オーバーコート層塗布液(1)

- ・表1に記載の発色剤(A) 下記固体分散液(12.5質量%) 2.02g
- ・赤外線吸収剤(1) 下記固体分散液(12.5質量%) 0.71g
- ・表1に記載の酸発生剤(B)の下記固体分散液(12.5質量%) 0.20g
- ・(株)クラレ製ポリビニルアルコール(PVA105)
ケン化度98.5モル% 重合度500 6質量%水溶液 2.50g
- ・表1に記載の親水性微粒子(C)(3.2質量%) 1.88g
- ・花王(株)製界面活性剤(エマレックス710) 1質量%水溶液 1.43g
- ・蒸留水 8.43g

30

【0344】

(固体分散液の作成)

500ccのガラス瓶にユニオン(株)製ガラスビーズ(UB2527LN 2.5~2.7mm)130gを充填した後、対象化合物12.5gと(株)クラレ製ケン化度98.5モル%重合度300末端アルキル変性ポリビニルアルコール(MP103)2質量%水溶液87.5gを添加した後、東洋精機(株)製試験用分散機(ペイントシェーカーNo488)にて、2時間振動させ分散した。その後、50μm網目のナイロンメッシュを用いてガラスビーズを取り除いて分散液を取り出した。

40

【0345】

〔比較例5〕

比較例4の画像記録層上に、オーバーコート層塗布液(1)から親水性微粒子(C)を添加しないオーバーコート層塗布液(2)を作製し、バー塗布した後、125、40秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量0.35g/m²のオーバーコート層を形成して比較用の平版印刷版原版を得た。

【0346】

〔比較例6〕

比較例4の画像記録層上に、オーバーコート層塗布液(1)から発色剤(A)を添加しないオーバーコート層塗布液(3)を作製し、バー塗布した後、125、40秒でオー

50

ブン乾燥し、乾燥塗布量 0.35 g/m^2 のオーバーコート層を形成して比較用の平版印刷版原版を得た。

【0347】

〔平版印刷版原版の評価〕

上記のようにして得られた平版印刷版原版の検版性と機上現像性を下記の要領で評価した。結果を表2に示す。

【0348】

（検版性）

得られた平版印刷版原版を水冷式40W赤外線半導体レーザー搭載のCreo社製Trendsetter 3244 VXにて、出力6.5W、外面ドラム回転数150rpm、解像度2400dpiの条件で露光した。得られた露光済み原版を現像処理することなく暗所の25%相対湿度50%の雰囲気下、露光後30分後と4時間後に、発色度を測定した。

発色測定には、MINOLTA製分光測色計(CM2600d)とオペレーションソフト(CM-S100W)を用いてSCE(正反射光除去)方式で行った。SCE方式では、正反射光を除去し、拡散光だけを測定しているので、目視に近い色の評価となり人の検識性とよく相関する。また、発色の数値化には $L^*a^*b^*$ 表色系のL値(明度)により露光部と未露光部の差Lを求め、この値を検版性の指標とした。Lの値が大きいと検版性が優れることを意味している。

なお、 $L^*a^*b^*$ 表色系については、JIS(JISZ8729)に記載されている。

【0349】

（機上現像性）

上記の露光済み現版をハイデルベルグ社製印刷機SOR-Mのシリンダーに取り付けた。湿し水(IF102(富士写真フイルム(株)製エッチ液)/水=3/97(容量比))とTRANS-G(N)墨インキ(大日本インキ化学工業(株)製)とを用い、湿し水とインキを供給した後、毎時6000枚の印刷速度で印刷を100枚行った。

画像記録層の未露光部の印刷機上での除去が完了し、印刷用紙にインキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数を機上現像性として計測した。

【0350】

10

20

【表 2】

表 2 実施例および比較例の構成と評価結果

No	実施例 13-a	実施例 13-b	実施例 14-a	実施例 14-b	実施例 15	比較例 4	比較例 5	比較例 6
支持体	a	b	a	b	a	a	a	a
	H-1	H-2	無添加	無添加	無添加	無添加	無添加	無添加
画像記録層	K-1	K-2	無添加	無添加	無添加	無添加	無添加	無添加
	合成雲母 (MEB3L)	コロイダル シリカ SYLYSIA310	無添加	無添加	無添加	無添加	無添加	無添加
保護層	-	-	H-1	H-2	H-3	-	H-1	無添加
	-	-	K-1	K-2	K-1	-	K-1	K-1
親水性 微粒子(C)	-	-	合成雲母 (MEB3L)	コロイダル シリカ (SYLYSIA310)	合成雲母 (MEB3L)	-	無添加	合成雲母 (MEB3L)
	5.0	4.5	5.5	5.0	5.5	0.8	4.0	0.8
検版性 (ΔL)	5.0	4.2	5.5	5.0	5.0	0.6	1.0	0.7
露光30分後	15枚	12枚	17枚	15枚	16枚	30枚	40枚	15枚
露光4時間後								
機上現像性								

(注) MEB3L: UNICOOP(株) 平均粒径 1~5μm 鱗状合成雲母
 SYLYSIA310: 富士シリシア化学(株) 平均粒径 1.4μm SiO₂

【 0 3 5 1 】

10

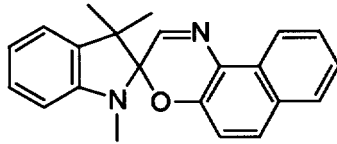
20

30

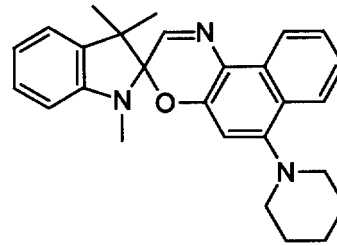
40

【化50】

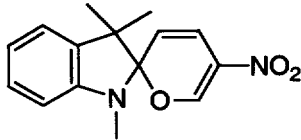
H-1



H-2



H-3

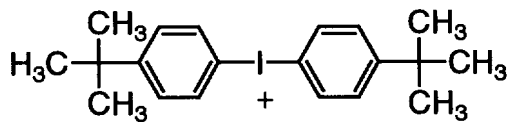


10

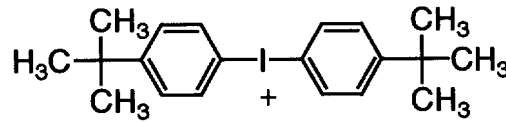
【0352】

【化51】

(K-1)

 $C_4F_9SO_3^-$

(K-2)

 PF_6^-

20

【0353】

表2から明らかのように、本発明の平版印刷版原版（実施例13～15）を用いた本発明の平版印刷方法によれば、従来の平版印刷版原版を用いた場合（比較例4～6）に比べて、露光発色性に優れ、更に発色画像の経時安定性が良好であることが明らかであり、結果として検版性が極めて優れたものになることが分かる。更に機上現像性も良好に維持していることが分かる。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 F 7/11 5 0 1

(72)発明者 遠藤 章浩
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 松川 直樹

(56)参考文献 特開平08-240908(JP,A)
特開平02-205851(JP,A)
特開平05-341433(JP,A)
特開平06-148791(JP,A)
特開昭61-076490(JP,A)
特開2004-106544(JP,A)
特開2003-084432(JP,A)
特開2001-113848(JP,A)
特開2004-122363(JP,A)
特開平09-281694(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 4 1 N 1 / 1 4